4/60
89/62
43/66
26/90
4/94
12/85

Covaci Adrian Claudiu

Argument

Prof. Vasile Sorohan

Autorii au plecat în realizarea lucrării de la intenţia de a veni în întâmpinarea modificărilor survenite în procesul de învăţământ prin apariţia noului Curriculum pentru chimie, la clasa a X-a, urmat de publicarea unui număr impresionant de manuale alternative.S-a impus necesitatea existenţei unor materiale care să se axeze pe sistemul de programe şi manuale editate de M.E.C., urmărind obiectivele specifice dezvoltării competenţelor teoretice, practice şi imaginativ-creatoare ale elevilor.

Culegerea conţine cinci capitole, care acoperă integral componentele curriculum-ului pentru clasa aX-a:Legile chimiei, Termochimie, Cinetică chimică, Echilibru chimic, Eletrochimie. Problemele propuse sunt selecţionate dintr-un material bibliografic vast,iar din cele 400 de probleme, o parte au sugestii de rezolvare.

Lucrarea se adresează profesorilor de chimie din învăţământul preuniversitar, care pot folosi culegerea ca auxiliar în predarea şi fixarea cunoştinţelor, şi, în special, elevilor dornici să-şi îmbunătăţească performanţele şcolare în vederea obţinerii unor rezultate superioare la examenul de bacalaureat şi de admitere în facultate.

Autorii

Autori:

Ioan Martinuș, profesor de chimie , gradul didactic I, Colegiul „C. Negruzzi", Iași

Vasile Sorohan , profesor de chimie, gradul didactic II, Liceul „Mihail Sadoveanu", Pașcani

Consultanți:
Margareta Constantinescu, profesor de chimie,gradul didactic I, inspector ISJ Iași
Elena Ștefănescu, profesor de chimie, gradul didactic I, Liceul nr. 1 , Roman

Tehnoredactare: Lucian Asandului, Liviu Epure, Daniel Furnica, Andrei Ghimici, Mihai Munteanu, Andrei Sălceanu

I.1 Legea conservării masei substanțelor

1. Folosind metoda algebrică, stabiliți coeficienții ecuațiilor reacțiilor următoare:

a) $KClO_3 = KCl + O_2\uparrow$
b) $Ag + HNO_3 = AgNO_3 + NO\uparrow + H_2O$
c) $C + H_2SO_4 = CO_2\uparrow + SO_2\uparrow + H_2O$
d) $FeS_2 + O_2 = Fe_2O_3 + SO_2\uparrow$
e) $Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$
f) $K_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$
g) $KClO_3 + HCl = KCl + Cl_2\uparrow + H_2O$
h) $HClO_4 + KI = KClO_4 + HCl + I_2 + H_2O$
i) $I_2 + Na_2S_2O_3 = NaI + Na_2S_4O_6$
j) $KNO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = KNO_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$

Rezolvare: g) $aKClO_3 + bHCl \longrightarrow cKCl + dCl_2 + eH_2O$

$a = c$	$a = 1$
$a+b = c+2d$	$b = 6$
$3a = e$	$c = 1$
$b = 2e$	$d = 3$
	$e = 3$

$$KClO_3 + 6HCl \longrightarrow KCl + 3Cl_2 + 3H_2O$$

2: Într-un cilindru, se prepară clor, din clorat de potasiu și acid clorhidric. În clorul obținut, se ard 10 g fer și rezultă 20,65 g masa solidă.
Se cere:
a) scrieți ecuația reacției de obținere a clorului și stabiliți coeficienții prin metoda algebrică;
b) ce cantitate de clor s-a preparat;
c) procentul de metal transformat.

R. b) $m_{Cl_2} = 10{,}65g$; c) 56%

3. O cantitate de metal divalent se arde în oxigen şi masa probei solide creşte cu 66,(6)%. Care este metalul?

R. $A_M = 24$, Mg

4. Se calcinează 250 Kg calcar de puritate p% şi se obţin 157,6 Kg var. Ştiind că procentul de calcar transformat este 91,3%, să se afle:

a) puritatea p% a calcarului;
b) puritatea varului rezultat;
c) masa de gaz rezultat şi volumul de gaz, măsurat la 27°C şi 800 mmHg.

R. a) p = 92%; b) p_1 = 74,61%; c) $m_{CO_2} = 92{,}4$ kg, $V_{CO_2} = 49{,}1$ m^3

5. Se încălzeşte un amestec format din 6 g aluminiu impur şi 12,75 g sulf şi rezultă o masă solidă, în care sulful nereacţionat reprezintă 16,8%. Să se afle:

a) puritatea aluminiului;
b) procentul de sulf reacţionat;
c) compoziţia (în % de masă) a amestecului rezultat în urma reacţiei.

Rezolvare: a) masa de sulf din amestecul final: $18{,}75 \times \frac{16{,}8}{100} =$ 3,15g; sulful care a reacţionat cu aluminiul este: 12,75 – 3,15 = 9,6g.

$2Al + 3S \longrightarrow Al_2S_3$. raportul masic de combinare Al : S = 9 : 16

9g Al ..... 16g S
xg Al ..... 9,6g S
x = 5,4g Al pur

6g Al impur ..... 5,4g Al pur
100g Al impur ..... y = 90%

b) 12,75g S ..... 9,6g S reacţionat
100g S ..... z = 75,29 %

d) masa amestecului rezultat: 6 + 12,75 = 18,75, în care sunt
5,4 + 9,6 = 15g Al_2S_3. 80%
3,15g S 16,8%
0,6g impurităţi, 3,2%

6. Din 80g oleum (cu 20% SO_3 liber) se prepară o soluţie de acid sulfuric de concentraţie 98%. Un sfert din aceasta soluţie se consumă pentru a determina puritatea unei probe de cupru cu masa de 8,53g.
Se cere:

a) scrieţi ecuaţia reacţiei dintre cupru şi acid sulfuric şi stabiliţi coeficienţii prin metoda algebrică;
b) puritatea probei de cupru.

R. b) p = 80%

7. O probă de 31g carbonat al unui metal divalent se calcinează şi masa probei scade cu 35,484%. Se cere:

a) masa gazului degajat;
b) să se identifice carbonatul;
c) masa de produs solid rezultat, folosind legea conservării masei substanţelor.

8. Se prelucrează 200 Kg minereu de fier cu 80% oxid de fer (III) folosind aluminiu tehnic de puritate 90%.
Se cere: a) cantitatea de aluminiu tehnic folosit; b) cantitatea de metal care se obţine.

R. a) $m_{Al_{tehnic}} = 60$ kg ; b) $m_{Fe} = 112$ kg Fe

9. Reacţionează 24 g de magneziu cu 48 g de sulf. Se cere:

a) cantitatea de produs obţinută;
b) masa amestecului final de reacţie;
c) procentul de element (care a fost luat în exces) ce s-a transformat.

R. a) $m_{MgS} = 56$ g ; b) $m_{amestec} = 72$g; c) 66,(6)% S transformat

10. Un metal se arde în clor şi se obţine o clorură care conţine 52,594% clor. Să se identifice metalul.

R. Cu

I.2 Legea proporţiilor definite

1. O probă de pulbere de aluminiu tehnic consumă integral la ardere 1,68 L oxigen şi rezultă 6 g amestec solid ce conţine 10% impurităţi. Se cere:
a) masa probei de aluminiu tehnic;
b) puritatea aluminiului;
c) procentul de aluminiu transformat.

R. a) $m_{Al\,tehnic} = 3,6g$; b) p = 83,33%; c) 90%

2. Se încălzeşte o probă de pulbere ce conţine 12 g magneziu şi 30 g sulf. Se obţine o masă solidă care conţine 66,(6)% sare. Care este procentul de sulf transformat?

R. 53,33%

3. Fie compusul A_2B_5 , în care raportul de masă A:B este de 7:20. Ştiind că masa atomică a lui B este 16u; identificaţi compusul A_2B_5.

R. N_2O_5

4. Într-un compus raportul masic al elementelor A şi B este 1:16.
a) Ce cantitate de compus se obţine din 5 g A şi 64 g B?
b) Ce element rămâne în exces şi în ce cantitate?

R. a) m = 68g; b) $m_{A_{exces}} = 1g$.

5. Care este formula unei cloruri a ferului, dacă 0,15 moli de clor formează cu ferul 16,25 g clorură?

6. Care este formula azoturii de magneziu, dacă 10 g din această substanţă formează prin descompunere 0,1 moli azot şi 0,3 moli magneziu?

R. Mg_3N_2

7. Se încălzeşte un amestec echimasic de fer şi sulf. După încetarea reacţiei, produsul se dizolvă în 50 mL soluţie de acid sulfuric 2,28M (ρ=1,14 g/cm^3) şi rezultă 0,1 moli gaz.
Se cere:
a) stabiliţi dacă reactanţii reacţionează integral;
b) arătaţi dacă reacţia cu acidul sulfuric e totală;
c) compoziţia (în grame) a amestecului rezultat în urma celor două reacţii (gazul părăseşte mediul de reacţie).

Rezolvare: a) (1) $Fe + S \longrightarrow FeS$

(2) $FeS + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2S\uparrow$

În soluţia iniţială de H_2SO_4 sunt 0,114 moli din care se consumă 0,1 moli în reacţia cu FeS.
În reacţia (2) la 0,1 moli H_2S corespund 0,1 moli FeS.
În reacţia (1) la 0,1 moli FeS corespund 0,1 moli Fe şi 0,1 moli S.

0,1moli Fe $\longrightarrow$ 5,6g $\longrightarrow$ 5,6g S (amestec echimasic)

Se consumă în reacţia (1) 0,1moli S $\longrightarrow$ 3,2g S.

b) rămân 0,014 moli H_2SO_4.

d) 5,6 – 3,2 = 2,4g S; în reacţia (2) se obţin

0,1moli $FeSO_4 \longrightarrow$ 15,2g; 0,014 × 98 = 1,372g H_2SO_4

masa soluţiei de acid sulfuric 50 × 1,14 = 57g.
masa apei din soluţia de acid sulfuric:57 – 0,114 × 98 = 45,828g.

8. Se încălzeşte un amestec echimasic de magneziu şi sulf. După încetarea reacţiei, produsul se dizolvă în 100 mL soluţie de acid clorhidric 6M (ρ=1,1 g/cm^3) şi rezultă 0,2 moli gaze.
Se cere:
a) stabiliţi dacă reactanţii reacţionează integral;
b) arătaţi dacă reacţia cu acidul clorhidric e totală ;

c) compoziția (în grame) a amestecului rezultat în urma celor două reacții. (Gazele părăsesc mediul de reacție.)

R. c) 19g $MgCl_2$; 7,3g HCl; 88,1g H_2O.

9. Reacționează:

1) 24 g Mg cu 16 g O_2; 2) 27 g Al cu 64 g S; 3) 54 g Al cu 64 g S; 4) 2,3 g Na cu 7,1 g Cl_2; 5) 5,6 g Fe cu 7,1 g Cl_2; 6) 0,5 g H_2 cu 6 g O_2;

Se cere: a) stabiliți dacă reactanții se consumă integral ;
b) numărul de moli de produs ce se formează în fiecare caz.

R.b)1) $\nu_{MgO} = 1,1$ moli; 2) $\nu_{Al_2S_3} = 0,5$ moli ;
3) $\nu_{Al_2S_3} = 0,66$ moli; 4) $\nu_{NaCl} = 0,1$ moli ;
5) $\nu_{FeCl_3} = 0,066$ moli ; 6) $\nu_{H_2O} = 0,25$ moli

10. Reacționează:
a) 200 cm^3 soluție de HCl 0,1M cu 200 cm^3 soluție de NaOH 0,1M;
b) 200 cm^3 soluție de H_2SO_4 0,1M cu 200 cm^3 soluție de KOH 0,1M;
c) 200 g soluție de HCl 7,3% cu 200 g soluție de NaOH 4% ;
d) 300 g soluție de H_2SO_4 4,9% cu 300g soluție de $Ba(OH)_2$ 11,4%;

Se cere:
1) stabiliți în fiecare caz, dacă reactanții se consumă integral;
2) numărul de moli de sare ce rezultă în fiecare caz.

R. b) 1) $\nu_{NaCl} = 0,02$ moli; 2) $\nu_{K_2SO_4} = 0,01$ moli;
3) $\nu_{NaCl} = 0,2$ moli; 4) $\nu_{BaSO_4} = 0,15$ moli.

11. Reacționează:
a) x g Mg cu y g S;

b) x' g H_2SO_4 cu y' g KOH;
c) x_1 g soluție de HCl a% cu y_1 g soluție de NaOH b%;
d) x_2 mL soluție de H_2SO_4 0,1M cu y_2 mL soluție de NaOH 0,1M.
Deduceți, în fiecare caz, condiția ca reacția să fie totală.

R. a) $4x = y$; b) $8x' = 7y'$; c) $8ax_1 = 7,3by_1$; d) $y_2 = 2x_2$

12. 10 g calcar de puritate p% se tratează cu 36,5 mL soluție de acid clorhidric 20% (ρ=1,1 g/cm^3). Se obțin 1,956 L CO_2 (p=1 atm, t=25°C). Se cere:
a) puritatea calcarului;
b) stabiliți dacă reacția e totală și, în caz contrar, calculați cantitatea de substanță în exces.

Rezolvare: a) masa soluției de HCl $36,5 \times 1,1 = 40,15$g.

masa de HCl pur $\frac{40,15 \times 20}{100} = 8,03\text{g} \longrightarrow 0,22$ moli

numărul de moli CO_2 degajat 0,08g.

$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$.

se consumă 0,08 moli $CaCO_3 \longrightarrow 8$g

puritatea calcarului $\frac{8 \times 100}{10} = 80\%$

b) raportul molar de combinare $CaCO_3 : HCl = 1 : 2 \Rightarrow$ la 0,08moli $CaCO_3 \longrightarrow$ 0,16moli HCl $\longrightarrow 0,22 - 0,16 = 0,06$ moli HCl exces $\longrightarrow 2,19$g.

13. Peste 20 cm^3 soluție de acid sulfuric 30% (ρ=1,224g/cm^3) se adaugă 15 cm^3 de soluție de hidroxid de potasiu 20% (ρ=1,176 g/cm^3). Stabiliți dacă reacția e totală și în caz contrar calculați cantitatea de substanța în exces.

R. $m_{H_2SO_4 exces} = 4,263$ g.

14. Reacționează 100 g fluorină, cu 10% steril, cu 500 g soluție de acid sulfuric de concentrație 49%. Se cere:
stabiliți dacă reacția este totală;
numărul de moli de acid fluorhidric ce rezultă.

R. b) ν_{HF} = 2,307 moli.

15. Calculați raportul masic de combinare Mg:O în oxidul de magneziu și folosind acest raport determinați câte grame de magneziu reacționează cu 2 g oxigen.

R. Mg : O = 3:2; m_{Mg} = 6 g.

16. Un metal formează combinații în două stări de valență. Raportul masic de combinare dintre clor și metal într-o clorură a metalului este 1,9017:1, iar cel dintre metal și oxigen, într-un oxid al metalului, este 1:0,2857.Se cere:

a) să se identifice metalul;
b) formula clorurii și respectiv a oxidului.

Rezolvare: a) Se notează clorura metalului cu MCl_x, oxidul cu M_2O_y și cu "a" masa atomică a metalului.

$$\begin{cases} \dfrac{35,5x}{a} = \dfrac{1,9017}{1} \\ \dfrac{2a}{16y} = \dfrac{1}{0,2857} \end{cases}$$

16y = 10,66x

x = 3

y = 2

Formulele sunt: MCl_3; MO ⇒ 1,2857g MO ..... 0,2857g O

(a + 16)g MO ..... 16g O.
a=56 ⇒ metalul Fe;

b) $FeCl_3$; FeO.

17. Prin descompunerea a 300g carbonat de amoniu se obțin 224 l gaze în condiții normale. Să se determine puritatea carbonatului de amoniu (impuritățile nu sunt volatile).

R: 80%.

18. Prin tratarea a 1,6g metal cu clor se formează 6,33g clorură. Să se determine echivalentul gram al metalului și să se identifice metalul.

R: 12; Mg.

19. O probă de cărbune cu masa de 2g reacționează la încălzire cu 25g soluție acid sulfuric de concentrație 98%. Se cere:

a) puritatea probei;
b) volumul amestecului gazos degajat.

R: 75%; 8,4 l;

20.Un amestec de două cloruri a unui metal M, aflate în raport molar MCl_2:MCl_3:2:3 are masa 7,415g și conține 2,8g metal M. Determinați metalul.

R: Fe.

I.3 Legea proporțiilor multiple

1. Raportul de masă pentru oxigenul care, combinându-se cu 3u carbon, formează doi oxizi, este 4u:8u. Care sunt formulele moleculare ale oxizilor?

R. CO și CO_2.

2. În ce raport se găsesc masele de hidrogen care reacționează cu aceeași masă de oxigen, în moleculele de apă și apă oxigenată?

R. 2

3. Să se stabilească formulele moleculare ale oxizilor azotului dacă masele de oxigen care se combină cu 14u azot se găsesc în raporturile 1:2:3:4:5.

R. N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5.

4. Pentru oxiacizii cloruhui să se determine raportul dintre masele de oxigen ce revin la 35,5 g clor în fiecare din acești oxiacizi.

R. 1:2:3:4.

5. a) Care este raportul masic de combinare dintre Fe și S în cazul sulfurii de fer (II), sulfurii de fer (III) și piritei?

b)Să se determine raportul dintre masele de sulf ce se combină cu aceeași cantitate de fer.

Rezolvare: a) FeS $\frac{mFe}{mS} = \frac{56}{32} = \frac{7}{4}$

Fe_2S_3 $\frac{mFe}{mS} = \frac{2\times 56}{3\times 32} = \frac{7}{6}$

FeS_2 $\frac{mFe}{mS} = \frac{56}{2\times 32} = \frac{7}{8}$

b) Cu 7g Fe se combină 4, 6, 8g sulf.
Raportul dintre cantitățile de sulf va fi: 2:3:4.

6. O clorură a ferului conține 44,09% fer. Să se determine formulele celor două cloruri ale ferului, știind că raportul maselor de clor ce se combină cu aceeași cantitate de fer este 2:3.

R. $FeCl_2$; $FeCl_3$.

7. Oxigenul și fosforul pot forma doi compuși dintre care unul este P_4O_{10}. Determinați formula celui de-al doilea compus, știind că raportul dintre masele de oxigen care se combină cu aceeași cantitate de fosfor este 5:3.

R. P_4O_6.

8. Un metal M formează cu oxigenul doi oxizi A și B. Cantitățile din metalul M care se combină cu aceeași cantitate de oxigen sunt în raport de masă 1:2. Un amestec echimolecular din cei

doi oxizi cu masa de 21g conține 13,8g metal M. Identificați metalul și determinați compoziția amestecului de oxizi în procente de masă.

Rezolvare: Se notează oxizii M_2O_x; M_2O_y, cu *a* masa atomică a metalului și cu *b* numărul de moli de oxizi din amestec.

Se rezolvă sistemul:

$$\begin{cases} b(4a+16x+16y) = 21 \\ 4ab = 13,8 \\ \frac{x}{y} = \frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow \begin{array}{l} x = 1 \\ y = 2 \\ b = 0,15 \\ a = 23 \end{array}$$

Oxizii sunt: Na_2O; Na_2O_2.

0,15(62+78)g amestec ..... $0,15\times 62$g Na_2O ..... $0,15\times 78$g Na_2O_2
100 g amestec ..... cg Na_2O ..... d gNa_2O_2

c = 44,28%; d = 55,72%

9. Fluorul formează cu clorul, trei floruri A, B, C cu următoarele compoziții procentuale: A:34,86% F, B:38,37% Cl și C:72,79% F. Determinați formulele celor trei floruri.

10. Elementul chimic al cărui ion pozitiv conține 19 protoni și 18 electroni, poate forma trei oxizi, în care raportul dintre cantitățile de oxigen este 1:2:4. Identificați metalul și oxizii corespunzători.

I.4 Legea proporțiilor echivalente

1. Un metal se combină cu sulful formând 14g sulfură. Sulfura se tratează cu soluție de acid sulfuric în exces și se obțin 5,6 L gaz (c.n.). Care este echivalentul chimic al metalului?

R. $E_M = 12$

2. Azotul formează cinci oxizi care conțin 63,5%N, 46,7%N, 36,8%N, 30,4%N și 25,9%N. Să se calculeze echivalentul chimic al azotului și numărul său de oxidare în fiecare oxid.

R. N_2O, $E_N = 14$; NO, $E_N = 7$;
N_2O_3, $E_N = 4,66$; NO_2, $E_N = 3,5$; N_2O_5, $E_N = 2,8$.

3. a) Care este echivalentul chimic al metalului dacă un oxid al său conține 71,43% metal?

b) Determinați formula chimică a oxidului și calculați echivalentul său chimic.

R. a) $E_M = 20$; b) CaO, $E = 28$.

4. Un metal ce formează compuși într-o singură treaptă de oxidare, prezintă un oxid ce conține 52,94% metal și o halogenură ce conține 20,22% metal. Care este halogenul?

Rezolvare: Se notează oxidul cu formula M_2O_y și halogenura MX_y

în oxid: la 52,94g M ..... 47,06g O.

$$\frac{m_M}{E_M} = \frac{m_O}{E_O} \qquad \frac{52,94}{E_M} = \frac{47,06}{8} \Rightarrow E_M = 9 \Rightarrow M : Al$$

pentru AlX_3 $\quad$ 100gAlX_3 ..... 20,22g Al
$\quad$ $(27+3A_X)$g AlX_3 ..... 27g Al

$A_X = 35,5 \Rightarrow$ Clorul.

5. 62 g dintr-un fosfat metalic conțin 3,2 echivalenți oxigen. a) Să se determine echivalentul chimic al metalului. b) Să se determine formula chimică a fosfatului și echivalentul său chimic.

R. a)$E_M = 20$; b) $Ca_3(PO_4)_2$; $E_{Ca_3(PO_4)_2} = 51,66$.

6. Câți echivalenți reprezintă:

a) 4,9g H_2SO_4	b) 0,4g Ca *m*
c) 200g $CaCO_3$	d) 0,1 moli H_2SO_4
e) 0,2 moli Al	f) 2 moli $Al_2(SO_4)_3$
g) 0,63kg HNO_3	h) 27kg Al
i) 37kg $Ca(OH)_2$	j) 0,2kmoli Fe_2O_3
k) 0,01kmoli Ca	l) 0,002kmoli Al

7. Câte grame reprezintă :

a) 0,2 echivalenți CaO c) 0,1 echivalenți $Al_2(SO_4)_3$;
b) 2 echivalenți H_2SO_4 d) 0,5 echivalenți $Ca(OH)_2$

R. a) $m_{CaO} = 5,6$ g; b) $m_{H_2SO_4} = 98$ g;
c) $m_{Al_2(SO_4)_3} = 5,7$ g; d) $m_{Ca(OH)_2} = 18,5$;

8. Câți moli reprezintă:

a) 0,1 echivalenți MgO c) 2 echivalenți $Ca_3(PO_4)_2$
b) 0,5 echivalenți H_2SO_4 d) 0,3 echivalenți NaOH.

R. a) $\nu_{MgO} = 0,05$ moli; b) $\nu_{H_2SO_4} = 0,25$ moli;
c) $\nu_{Ca_3(PO_4)_2} = 0,333$ moli; d) $\nu_{Ca(OH)_2} = 0,3$ moli.

9. Sulful formează doi oxizi în care raportul masic S:O este 1:1 și, respectiv 2:3. Să se afle :

a) care este echivalentul chimic al sulfului în cei doi oxizi;
b) raportul echivalenților chimici ai sulfului în cei doi oxizi.

R. a) $E_1 = 8$; $E_2 = 5,(3)$; b) $E_1/E_2 = 1,5$.

10. Carbonul formează doi oxizi care conțin 42,85%C și respectiv 27,27%C. Care este raportul echivalenților carbonului în cei doi oxizi?

R. $E_1/E_2 = 2$.

11. O masă de metal reacționează cu un acid și rezultă 3,73 L H_2 (c.n.). Știind că echivalentul chimic al metalului este 9, să se determine masa de metal ce reacționează cu acidul. În condiții normale, hidrogenul are densitatea ρ=0,09g/L.

R. $m_M = 3$ g

12. Un metal formează compuși într-o singură stare de oxidare. Știind că oxidul metalului conține 71,43% metal , iar clorura să conțină 63,95% Cl, se cere:

a) să se determine echivalentul chimic al clorului;
b) să se identifice metalul;
c) să se scrie formula oxidului și respectiv a clorurii.

R. a) $E_{Cl} = 35,47$; b) Ca; c) CaO; $CaCl_2$

13. Un amestec de clorură a unui metal A divalent și sulfat al unui metal B divalent este în același timp echimolar și echimasic și conține 38,603% metale(%masă). Se cere:
care sunt cele două metale și echivalenții lor chimici?
b) să se calculeze echivalenții chimici ale celor două săruri.
Rezolvare: a) Se notează: clorura ACl_2, sulfatul BSO_4, masa atomică a lui A cu x și a lui B cu y.

$$\begin{cases} x + 71 = y + 96 \\ (x + y + 167)\text{g amestec} \ldots\ldots (x + y)\text{g metale} \\ 100\text{g amestec} \ldots\ldots 38,603\text{g metale} \end{cases}$$

$x = 65$; $y = 40$; A: Zn; B: Ca.

$E_{Zn} = 32,5$. $E_{Ca} = 20$.

b) Clorura $ZnCl_2$ $E_{ZnCl2} = \frac{136}{2} = 68$.

Sulfatul $CaSO_4$ $E_{CaSO4} = \frac{136}{2} = 68$.

14. Fie un amestec echimolar format din doi sulfați: unul al unui metal divalent și celălalt al unui metal monovalent. Amestecul de sulfați conține 21,768%S (raport de masă). Știind că raportul dintre echivalentul chimic al metalului monovalent și cel al metalului divalent ete 3,25 să se identifice metalele și să se determine echivalenții lor chimici.

R. Mg, E = 12; K, E = 39.

15. Raportul dintre masele atomice a două metale vecine în sistemul periodic este 8:9, iar raportul echivalenților lor chimici este 4:3. Metalele formează, fiecare, compuși într-o singură stare de oxidare. Știind că un amestec echimasic al oxizilor celor două metale conține 43,53%O, să se identifice cele două metale.

R. Mg; Al.

16. În 40 g soluție sulfat de cupru 10% se introduce un cui de metal cu masa de 4g. După ce tot sulfatul de cupru s-a consumat, cuiul se spală, se usucă și se cântărește și se constată că masa lui a crescut cu 5%. Să se calculeze echivalentul chimic al metalului și al sulfatului său.

R. Fe, E = 28; $E_{FeSO_4} = 76$.

17. Un element A prezintă doi oxizi care conțin 11,11%O și 20%O.
a) Calculați echivalentul chimic al elementului A în cei doi oxizi.

b) Știind că un atom din elementul A cântărește $1{,}0626 \cdot 10^{-22} g$, identificați elementul și scrieți formula celor doi oxizi.

R. a) $E_1 = 64$, $E_2 = 32$; b) A = 64, Cu, Cu_2O, CuO.

18. 200 cm^3 soluție acid sulfuric 0,2M se tratează cu o soluție de hidroxid de potasiu 0,2M. Folosind legea proporțiilor echivalente, calculați volumul de soluție de hidroxid de potasiu 0,2M necesară, astfel încât soluția finală să fie neutră.

Rezolvare: $2KOH + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$.

nr moli H_2SO_4: $0{,}2 \times 0{,}2 = 0{,}004 = 4 \times 10^{-2}$

nr. Echivalenți H_2SO_4: $8 \times 10^{-2} \longrightarrow 8 \times 10^{-2}$

echivalenți de KOH $\longrightarrow 8 \times 10^{-2}$ moli KOH

$$V_{S\,KOH} = \frac{8 \times 10^{-2}}{0{,}2} = 4 \times 10^{-1} l.$$

19. Fluorura unui metal conține 48,71% fluor. Determinați echivalentul chimic al metalului și formula chimică a fluorurii.

R: 20; CaF_2.

20. O cantitate de 10g sulfat a unui metal conține 0,6 echivalenți gram de oxigen. Știind că molecula sulfatului conține 17 atomi, să se determine echivalentul metalului și formula chimică a sulfatului.

R: 4,66; $Fe_2(SO_4)_3$.

I.5 Legea volumelor constante

1. Un volum de 20 mL amoniac se trece peste un catalizator, la temperatură și presiune și amoniacul se descompune în azot și hidrogen. Se cere:

a) care este volumul gazelor rezultate dacă temperatura și presiunea se mențin constante ;

b) să se compare volumul gazelor obținute cu volumul inițial de gaz.

R. a) $V_f = 40\ cm^3$; b) $V_f/V_i = 2$.

2. Un amestec gazos format din hidrogen și clor în raport volumetric 2:1 se lasă la lumină și temperatură constantă un anumit timp, după care se constată scăderea cu 20% a cantității de hidrogen. Se cere:

a) cum variază presiunea amestecului gazos?

b) compoziția (în % de volume) a amestecului final.

R. a) $P_f = P_i$; b) 53,33% H_2, 20% Cl_2, 26,66% HCl.

3. Fie un amestec format din hidrogen și azot în raport molar 3:1. Cele două gaze sunt aduse în condiții corespunzătoare și reacționează formând un amestec gazos ce conține 20% amoniac. Se cere:

a) volumul amstecului gazos obținut din 9 moli hidrogen;

b) compoziția amestecului gazos obținut (în % de volume).

Rezolvare: a) $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

	$3H_2$	N_2	$2NH_3$
inițial:	3x moli	x moli	0 moli
cons./form.:	3a moli	a moli	2a moli
după react.:	(3x-3a)moli	(x-a)moli	2a moli

A_{final} are $4x - 2a$ moli $\qquad \frac{2a}{4x-2a} \times 100 = 20; a = \frac{x}{3}$.

Pentru reacția dată x = 3 moli N_2. a = 1mol.

$V_{final} = (4x - 2a) \times 22{,}4 = (12 - 2) \times 22{,}4 = 224l$.

b) Amestecul final conține $\begin{cases} 9 - 3 = 6 \text{moli } H_2 \\ 3 - 1 = 2 \text{moli } N_2 \\ 2 \text{ moli } NH_3 \end{cases}$

Compoziția va fi 60%H_2 20%N_2 20%NH_3.

4. Se ard 10 moli hidrogen cu aer (cu 20% O_2). Se cere:
a) volumul (c.n.) de aer (20% O_2) necesar;
b) volumul de gaz obținut la 27°C;
c) compoziția amestecului gazos rezultat (în % de volume) la 127°C.

R. a) $V_{aer} = 560$; b) $V_{N_2} = 492{,}3$ L N_2; c) 66,(6)%N_2; 33,(3)% $H_2O_{(v)}$

5. 40 L monoxid de carbon reacționează cu 10 L oxigen pentru a forma dioxidul de carbon.Se cere:
a) volumul de gaze rezultat la sfârșitul reacției
b) compoziția (în % de volume) a amestecului rezultat.

R. a) $V_{gaze} = 40$ L; b) 50% CO; 50% CO_2.

6. Un amestec format din monoxid de carbon și dioxid de carbon în raport volumetric 1:2 și având volumul de 12 L, se arde cu 15 L aer (cu 20%O_2). Se cere:
a) volumul de gaze rezultat;
b) compoziția (în % de volum) amestecului gazos rezultat;
c) cum variază presiunea amestecului gazos la volum și temperatură constante?

R. a) $V_{am} = 25$ L; b) 48% CO_2; 48% N_2; 4% O_2; c) scade.

7. Să se stabilească formula unei hidrocarburi știind că la arderea unui volum de hidrocarbură rezultă un volum dioxid de carbon și două volume vapori de apă.

R. CH_4.

8. Într-o incintă de oțel se găsesc 700 mL amestec de hidrogen și oxigen. După explozie se constată că rămân 100 mL oxigen. Care era compoziția amestecului gazos înainte de explozie?

Rezolvare: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$

x ml 0,5x ml

$x + 0{,}5x + 100 = 700 \longrightarrow x = 400$ ml H_2 și 300 ml O_2

$\%_{H2} = \frac{400}{700} \times 100 = 57{,}14$; $\%_{O2} = \frac{300}{700} \times 100 = 42{,}86$

9. Stabiliți coeficienții ecuațiilor reacțiilor de mai jos și precizați care sunt raporturile volumetrice dintre substanțele care intră în reacție și dintre substanțele care rezultă din reacție.

a) $NH_3(g) + Cl_2(g) = HCl(g) + N_2(g)$
b) $H_2S(g) + O_2(g) = SO_2(g) + H_2O(g)$
c) $NH_3(g) + O_2 = NO(g) + H_2O(g)$
d) $CH_4(g) + O_2(g) = CO_2(g) + H_2O(g)$

10. Un amestec echimolecular de oxigen și dioxid de sulf este adus în condiții de reacție. După un timp, amestecul final conține 40% trioxid de sulf. Care a fost randamentul oxidării?

R: 66,66%.

11. Într-un rezervor, se găsesc 867 kg aer la presiunea de 15 atm. Pentru a oxida x kmoli amoniac, se scoate din rezervor o cantitate de aer astfel încât presiunea devine 2,5 atm. Se cere:
a) cantitatea de aer rămasă în rezervor;
b) numărul de kmoli de amoniac oxidat.

R: 144,5 kg; 2 kmoli.

12. Într-un vas vidat cu volumul de 20 l se introduc 332g amestec de azot și dioxid de carbon care conține 40% (în volume) azot. Care este presiunea din vas la t=27°C? Ce cantitate de sare se obține în urma trecerii amestecului gazos într-o soluție de NaOH?

R: 12,3 atm; 636g.

13. Într-un vas închis se găseşte un amestec echimolecular de monoxid de carbon şi clor la temperatura de 100°C şi presiunea de 16 atm. Care va fi presiunea din vas după reacţie la aceeaşi temperatură dacă amestecul final conţine 60/ fosgen ($COCl_2$)?

R: 10 atm.

14. Un amestec de hidrogen şi clor cu masa de 148g reacţionează. Amestecul gazos rezultat reacţionează cu 2 litri soluţie hidroxid de potasiu 2M. Determinaţi compoziţia procentuală volumetrică a amestecului iniţial. Ce volum de aer se consumă pentru arderea amestecului de clor şi hidrogen?

Rezolvare:

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

$$HCl + KOH \longrightarrow KCl + H_2O$$

În soluţia de KOH sunt 4 moli KOH care vor reacţiona cu 4 moli HCl. Pentru obţinerea acidului clorhidric se consumă 2 moli H_2 (4g) şi 2 moli Cl_2 (142g).
Amestecul iniţial conţine: 6g H_2 (3 moli) şi 142g Cl_2(2 moli) 60%H_2 şi 40%Cl_2.

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O.$$

$$V_{aer} = V_{O2} \times 5 = 3 \times \frac{1}{2} \times 22,4 \times 5 = 168l.$$

R: 60% H_2 40% Cl_2; 168 l aer.

15. Într-un vas închis cu volumul de 41 l se găseşte azot la p=100 atm şi t=127°C. O parte din azot este scos şi în reacţie cu hidrogenul formează 2,04kg amoniac. Care va fi presiunea din vas la aceeaşi temperatură?

R: 52 atm.

II. Termochimie

II.1 Variaţia de entalpie în reacţiile chimice

1. Cunoscându-se entalpiile standard de formare, să se aranjeze următorii compuşi în ordinea crescătoare a stabilităţii lor:

a) HI (g) $\Delta H^0_f = -25,9$ kJ/mol; HF (g) $\Delta H^0_f = -270,7$ kJ/mol

HBr (g) $\Delta H^0_f = -36,2$ kJ/mol; HCl (g) $\Delta H^0_f = +92,3$ kJ/mol

b) SO_2 (g) $\Delta H^0_f = -296,61$kJ/mol; NO (g) $\Delta H^0_f = -90,37$ kJ/mol

CO_2 (g) $\Delta H^0_f = -393,5$ kJ/mol; NO_2(g) $\Delta H^0_f = +33,2$ kJ/mol

R.a) HI, HBr, HCl, HF
b) NO, NO_2, SO_2, CO_2.

2. Să se calculeze căldura de formare standard a izooctanului, cunoscând următoarele călduri de reacţie la 298 K şi 1atm.

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H^0_1 = -94,05kcal$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^0_2 = -68,31kcal$$

$$C_8H_{18(g)} + \frac{25}{2}O_{2(g)} \rightarrow 8\,CO_{2(g)} + 9\,H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^0_3 = -1315,30kcal$$

Izooctanul are formula moleculară C_8H_{18}

Rezolvare: Se înmulțește prima reacție cu 8, a doua reacție cu 9 și se scade a treia reacție: $\Delta H=8\Delta H_1+9\Delta H_2-\Delta H_3=-51,89$kcal/mol.

3. Se dau substanțele:

a)H_2 (g); b)H_2O (l); c)H_2O (g); d)O_3 (g);
e)O_2 (g); f) $C_{(diamant)}$; g)$C_{(grafit)}$; h)Al (s).

Care dintre aceste substanțe au $\Delta H^0_f=0$?

R. a, e, g, h.

4. Să se calculeze entalpia standard de formare a amoniacului, cunoscând:

$$N_2 (g) + 3H_2 (g) = 2NH_3 (g) \quad \Delta H = -92,4 \text{ kJ}$$

Rezolvare: $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_3 \quad \Delta H=-92,4$kg

$$H^o_{fH_2} = 0 \; H^o_{fN_2} = 0 . \; \Delta H=2H^o_{fNH_3} - H^o_{fN_2} - 3H^o_{fH_2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad H_{fNH_3} = \frac{\Delta H}{2} = -46,2 kJ/mol$$

5. Care din ecuațiile chimice de mai jos reprezintă o ecuație termochimică ?

a) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$;
b) $H_2 + ½O_2 = H_2O$;
c) $2H_2$ (g) + O_2 (g) = $2H_2O$ (l);
d) $2H_2$ (g) + O_2 (g) = $2H_2O$ (l) $\quad \Delta H = -571$ kJ

R. d

6. Fie reacția de descompunere a apei:

$2H_2O$ (l)=$2H_2$ (g) +O_2 (g) $\Delta H^0_{desc.}=+571$ kJ

Entalpia standard de formare a H_2O (l) este:

a)+571 kJ/mol; b)–571 kJ/mol; c)+285,5 kJ/mol;

d)–68,3 kcal/mol; e)–285,5 kJ/mol

R. d, e

7. Se cunosc: $\Delta H^0_{fH_2SO_4(l)} = -810,5$ kJ/mol și

$$\Delta H^0_{fNH_3(g)} = -46,2 \text{ kJ/mol.}$$

Să se scrie ecuația termochimică a reacției de formare a substanțelor date.

8. Calculați efectul termic al reacțiilor:

a) $CaCO_3$ (s) $\xrightarrow{t^oC}$ CaO (s) + CO_2 (g);
b) $4NH_3$ (g) + $5O_2$ (g) = 4NO (g) + $6H_2O$ (l)

Se cunosc: $\Delta H^0_{fCaCO_3(s)} = -1206$ kJ/mol; $\Delta H^0_{fCaO(s)} = -151,8$ kcal/mol;

$\Delta H^0_{fCO_2(g)} = -393,5$ kJ/mol; $\Delta H^0_{fNH_3(g)} = -46,2$ kJ/mol; $\Delta H^0_{fNO(g)} = +21,6$ kcal/mol;

$\Delta H^0_{fH_2O(l)} = -285,5$ kJ/mol.

R. a) $\Delta H^0 = +177,21$ kJ

b) $\Delta H^0 = -1166,68$ kJ

9. Să se calculeze efectul termic în condiții standard, raportat la 1 kg fier metalic, pentru reacția de obținere aluminotermică a fierului. Ce cantitate de căldură se degajă dacă se folosesc în reacție 50 g aluminiu? Se dau :

$$H^0_{f\,Fe_2O_3(s)} = 98,5 \text{ kcal/mol}$$

$$H^0_{f\,Al_2O_3(s)} = -380 \text{ kcal/mol}$$

R. $\Delta H^0_1 = -1620,5 kcal$; $\Delta H^0_2 = -168,055 kcal$.

10. Variația de entalpie ce însoțește reacția:

$2H_2S\ (g) + 3O_2\ (g) = 2SO_2\ (g) + 2H_2O\ (l)$ este $\Delta H^0 = -1124,5$ kJ.

Să se determine entalpia standard de formare a dioxidului de sulf ($\Delta H^0_{fSO_2(g)}$), cunoscând: $\Delta H^0_{fH_2S(g)} = -20,15$ kJ/mol;

$\Delta H^0_{fH_2O(l)} = -285,5$ kJ/mol.

R. $\Delta H^0_{fSO_2(g)} = -296,61 kJ/mol$

11. Se dau reacțiile:

$Mg\ (s) + 2HCl\ (aq) = MgCl_2\ (aq) + H_2\ (g)$ $\quad \Delta H_1$

$MgO\ (s) + 2HCl\ (aq) = MgCl_2\ (aq) + H_2O\ (l)$ $\quad \Delta H_2$

Cunoscând: $\Delta H^0_{fMgO(s)} = -601,24$ kJ/mol, $\Delta H^0_{fH_2O(l)} = -285,5$ kJ/mol

să se compare efectele termice ale celor două reacții dacă se folosesc 48 g de magneziu și, respectiv 80 g oxid de magneziu.

R. $\Delta H_1 < 0; \Delta H_2 < 0; |\Delta H_2| < |\Delta H_1|$

12. Fie reacția de ardere a metanului:

$CH_4\ (g) + 2O_2\ (g) = CO_2\ (g) + 2H_2O\ (l)$

Cunoscând: $\Delta H^0_{fCH_4(g)} = -74,85$ kJ/mol, $\Delta H^0_{fCO_2(g)} = -393,5$ kJ/mol, $\Delta H^0_{fH_2O(l)} = -285,5$kJ/mol, să se calculeze efectul termic al reacției la arderea a:

a) 2 moli CH_4;
b) 0,3 kmoli CH_4;
c) 8 kg CH_4.

R. a) $\Delta H_1^0 = -1779,3$ kJ; b) $\Delta H_2^0 = -266,895$ MJ;
c) $\Delta H_3^0 = -444,825$ MJ.

13. Fie reacția: $CaCO_3\ (s) \xrightarrow{t^0C} CaO\ (s) + CO_2\ (g)$. Ce cantitate de căldură se consumă la descompunerea a 400 g carbonat de calciu cu o pierdere de căldură de 15%. Se cunosc :

$\Delta H^0_{fCaCO_3(S)} = -1206$ kJ/mol, $\Delta H^0_{fCaO(S)} = -151,8$ kcal/mol,

$\Delta H^0_{fCO_2(g)} = -393,5$ kJ/mol.

Rezolvare: $CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

$\Delta H^o = H^o_{fCaO} + H^o_{fCO_2} + H^o_{fCaCO_3} = 177,97 kg/mol$

400g $CaCO_3$=4moli

$\Delta H = 4 \times 177,97 kJ$,

$\Delta H_{total} = \Delta H + \frac{15}{100}\Delta H = 818,68 kJ$

14. Care este cantitatea de căldură degajată în reacția de reducere a 40 kg oxid de fer (III) cu aluminiu? Se dau:

$\Delta H^0_{fFe_2O_3(s)} = -821,32$ kJ/mol, $\Delta H^0_{fAl_2O_3(s)} = -1675$ kJ/mol.

R. $\Delta H^0 = -213420$ kJ

15. 17 kg amestec echimolar de hidrogen și oxigen dintr-o incintă explodează.Entalpia de formare a H_2O (g) este: $\Delta H^0_{fH_2O(g)} = -241,84$ kJ/mol.

Se cere:

a) entalpia de formare a H_2O (g) exprimată în kJ/kmol și kcal/g;
b) masa de gaz rămasă în exces;
c) cantitatea de căldură rezultată în urma exploziei.

Rezolvare: a) $H^o_{fH_2O} = -241,84 \times 1000 = -241840 kJ/kmol$

1kcal.....4,18kJ
x.....241,84kJ $\Rightarrow$ x=57,856kcal

18g.....57,856kcal
1g..... .....y $\Rightarrow$ y=3,214kcal/g

$H^{\circ}_{fH_2O.} = -3{,}214 kcal/g$

b) Se notează cu x numărul de kmoli de H_2 şi O_2 din amestec. $x \cdot 32 + x \cdot 1 = 17$ x=0,5kmoli H_2 şi 0,5kmoli O_2.

$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O$. se consumă în reacţie 0,5 kmoli H_2 şi 0,25kmoli O_2. Excesul de oxigen: 0,25kmoli 8kg.

c) din reacţie se obţin 0,5kmoli H_2O.

$\Delta H = -0{,}5 \times 10^3 \times 241{,}84 = -120{,}92 \times 10^3 kJ = -120{,}92 \times 10^6 J$

16. În industrie hidrogenul se obţine prin trecerea peste un catalizator de nichel a unui amestec format din metan, oxigen şi vapori de apă, la 1373K şi presiune atmosferică, când au loc reacţiile:

$CH_4\ (g) + H_2O\ (g) = CO\ (g) + 3H_2(g)$
$CH_4\ (g) + 2O_2\ (g) = CO_2\ (g) + 2H_2O\ (g)$.

Utilizând un amestec format din metan, oxigen şi vapori de apă, s-a degajat o cantitate de căldură de 96,42 kJ/mol de CH_4 reacţionat. Să se determine compoziţia amestecului iniţial (în % de volume), considerând că metanul se transformă integral în cursul celor două reacţii.Se neglijează influenţa temperaturii asupra efectului termic al celor două reacţii.Se cunosc:

$\Delta H^0_{fCH_4(g)} = -74{,}8$ kJ/mol, $\Delta H^0_{fCO_2(g)} = -393{,}5$ kJ/mol,

$\Delta H^0_{fH_2O(g)} = -241{,}8$ kJ/mol, $\Delta H^0_{fCO(g)} = -110{,}5$ kJ/mol.

R. 58,82% CH_4; 35,29% O_2; 5,88% $H_2O_{(v)}$.

II.2 Variaţia de entalpie şi energia de legătură

1. Fie reacţia de ardere a hidrogenului:

$2H_2\ (g) + 2O_2\ (g) = 2H_2O\ (g)$.

Să se determine în două moduri efectul termic al reacţiei având la dispoziţie următoarele date termochimice:

$\Delta H^0_{fH_2O(g)} = -241{,}8$ kJ/mol, $\in_{H-H} = 429{,}5$ kJ/mol, $\in_{O=O} = 491$ kJ/mol, $\in_{H-O} = 460{,}2$ kJ/mol.

Valorile găsite coincid ? Explicaţi.

R. a) $\Delta H^0_1 = -483{,}6$ kJ; b) $\Delta H^0_2 = -490{,}8$ kJ

2. Să se calculeze căldurile de formare standard pentru următoarele substanţe frigorifice:

a) freon 11 ($CFCl_3$); b) freon 13 (CF_3Cl) şi c) freon 22 (CHF_2Cl).

Se cunosc energiile de legătură în kcal/mol:

$\in_{(C-Cl)} = 78$ $\in_{(C-F)} = 116$ $\in_{(C-H)} = 99{,}2$

$\in_{(C-C)} = 81{,}2$ $\in_{(F-F)} = 37{,}6$ $\in_{(Cl-Cl)} = 58$

$\in_{(H-H)} = 104{,}2$ şi energia de sublimare a grafitului $\in_{(C\text{-}C\ grafit)} = 171$

Rezolvare: a) $C + \frac{1}{2} F_2 + \frac{3}{2} Cl_2 \longrightarrow C + Cl_3$

$\Delta H = E_{C(graf, sub\,lim)} + \frac{1}{2} E_{F-F} + \frac{3}{2} E_{Cl-Cl} - (3E_{C-Cl} + E_{C-F}) =$

$= -73{,}2$kcal/mol.

R: b) $\Delta H^0_{fCF_3Cl} = -169{,}6$kcal/mol;

c) $\Delta H^0_{fCHF_2Cl} = -119{,}5$kcal/mol.

3. Calculaţi variaţia de entalpie ce însoţeşte reacţia de sinteză a 6 moli de amoniac. Se cunosc:

$\in_{N \equiv N} = 712{,}4$ kJ/mol, $\in_{N-H} = 348{,}5$ kJ/mol, $\in_{H-H} = 429{,}5$ kJ/mol.

R. $\Delta H^0 = -270{,}3$ kJ

4. Cunoscînd entalpia de disociere pentru:

HF (g) $\Delta H^0_{disoc.} = 617,4$ kJ/mol HI (g) $\Delta H^0_{disoc.} = 2$ kJ/mol
HCl (g) $\Delta H^0_{disoc.} = 429,5$ kJ/mol HBr (g) $\Delta H^0_{disoc.} = 617,4$ kJ/mol,
aranjați în ordine descrescătoare a stabilității moleculele hidracizilor.

R. HF > HCl > HBr > HI

5. Se dau următoarele date termochimice în condiții standard:
- entalpia de disociere a hidrogenului: + 102,6 kcal/mol;
- entalpia de disociere a azotului: + 170,2 kcal/mol;
- entalpia de formare a amoniacului $\Delta H^0_{fNH_3(g)} = -11,04$ kJ/mol.

Să se determine energia de legătură N — H din molecula amoniacului.

Rezolvare: $\frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 \rightleftarrows NH_3$

$$\Delta H = \frac{3}{2}E_{H-H} + \frac{1}{2}E_{N\equiv N} - 3E_{N-H} \Rightarrow E_{N-H} = 84,54 kcal/mol.$$

6. Procesul de disociere a moleculei de apă în atomii componenți poate avea loc în două etape:

H_2O (g) ⟶ H_2 (g) + HO (g) $\Delta H_1 = 119,9$ kcal/mol H_2O (g)
HO (g) ⟶ H (g) + O (g) $\Delta H_2 = 101,19$ kcal/mol HO (g)

Să se determine energia de legătură O — H (în kJ/mol) din molecula de apă.

R. $\in_{O-H} = 462,6$ kJ/mol

7. Energia de disociere a tuturor legăturilor din hidrazină (H_2N — NH_2) este 1507 kJ/mol.
Cunoscându-se energia de legătură $\in_{N-N} = 113$ kJ/mol, care este energia de legătură N — H?

R. $\in_{N-H} = 348,5$ kJ/mol

8. Fie procesul de disociere a moleculei de hidrogen:

H_2 (g) ⟶ H (g) + H (g) −103,4 kcal.

Următoarele afirmații referitoare la procesul de mai sus sunt adevărate:

a) procesul este exoterm;
b) 2g H (g) conțin mai multă energie decît H_2 (g);
c) la mase egale H (g) e un combustibil mai bun decît H_2 (g);
d) procesul este spontan în condiții standard.

R. b,c.

II.3 Legea lui Hess

1. Să se calculeze entalpia standard de formare a $Fe_2(SO_4)_3$ (s) cunoscând efectele termice corespunzătoare reacțiilor:

$4Fe (s) + 3O_2 (g) = 2Fe_2O_3 (s)$ $\Delta H^0_1 = -397$ kcal
$2S (s) + 3O_2 (g) = 2SO_3 (g)$ $\Delta H^0_2 = -212$ kcal
$Fe_2O_3 (s) + 3SO_3 (g) = Fe_2(SO_4)_3 (s)$ $\Delta H^0_3 = -136,7$ kcal.

R. $\Delta H^o_{fFe_2(SO_4)_3(s)} = -653,2 kcal/mol$

2. Să se calculeze efectul termic, în condiții standard, al reacției:

$4NH_3 (g) + 5O_2 (g) = 4NO (g) + 6H_2O (g)$

Se cunosc efectele termice ale următoarelor reacții:

$N_2 (g) + 3H_2 (g) = 2NH_3 (g)$ $\Delta H^0_1 = -22,08$ kcal
$H_2 (g) + ½O_2 (g) = H_2O (l)$ $\Delta H^0_2 = -68,32$ kcal
$NO (g) = ½N_2 (g) + ½O_2 (g)$ $\Delta H^0_3 = -21,6$ kcal
$H_2O (g) \longrightarrow H_2O (l)$ $\Delta H^0_4 = -10,52$ kcal/mol.

R. $\Delta H^0 = -216,24$ kcal

3. Calculați căldura standard de formare a SO_3 (g), cunoscând efectele termice ale următoarelor reacții:

$PbO (s) + S (s) + 3/2\ O_2 (g) = PbSO_4 (s)$ $\Delta H^0_1 = -165$ kcal
$PbO (s) + H_2SO_4 \cdot 5H_2O (l) = PbSO_4 (s) + 6\ H_2O (l)$ $\Delta H^0_2 = -23,3$ kcal
$SO_3 (g) + 6H_2O (l) = H_2SO_4 \cdot 5H_2O (l)$ $\Delta H^0_3 = -41,1$ kcal

R. $\Delta H^o_{fSO_3(g)} = -100,6 kcal/mol$

4. Se dau efectele termice corespunzătoare reacțiilor:

$FeS_2(s) \longrightarrow FeS(s) + S(s)$ $\quad \Delta H^0_1 = 51,83$ kJ

$S(s) \longrightarrow S(g)$ $\quad \Delta H^0_2 = 62,5$ kJ

$S(g) + O_2(g) = SO_2(g)$ $\quad \Delta H^0_3 = -361,57$ kJ

$4FeS(s) + 7O_2(g) = 2Fe_2O_3(s) + 4SO_2(g)$ $\quad \Delta H^0_4 = -2492,2$ kJ

Se cere: a) efectul termic al reacției de ardere a unui mol de FeS_2 (s);

b) compoziția amestecului gazos rezultat la arderea a 4 moli de pirită cu 1232 L aer (cu 20% O_2).

Rezolvare: a) Se înmulțesc primele trei reacții cu 4 și se adună toate cu ultima reacție.

$$\Delta H = \frac{4\Delta H_1 + 4\Delta H_2 + 4\Delta H_3 + \Delta H_4}{4} = -870,29 kJ/mol.$$

b) $4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$.

1232l aer = 55moli $\begin{cases} 11 \text{moli } O_2 \\ 44 \text{moli } N_2 \end{cases}$

În reacție se consumă 11 moli de O_2 și se formează 8 moli SO_2.

Amestecul gazos final conține: $\begin{cases} 8 \text{moli } SO_2 \ \ 15,39\% SO_2 \\ 44 \text{moli } N_2 \ \ 84,61\% N_2. \end{cases}$

5. Să se calculeze efectul termic al reacției:

$NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = NO_2(g)$

Se cunosc efectele termice în condiții standard ale următoarelor reacții:

$N_2(g) + O_2(g) = 2NO(g)$ $\quad \Delta H^0_1 = 180,47$ kJ

$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) = NO_2(g)$ $\quad \Delta H^0_2 = 33,89$ kJ.

R. $\Delta H^0 = -56,34$ kJ

6. Să se calculeze căldura degajată la arderea a 81g pulbere de aluminiu în oxigen, cunoscându-se efectele în condiții standard ale următoarelor reacții:

$Fe_2O_3(s) + 2Al(s) = Al_2O_3(s) + 2Fe(l)$ $\quad \Delta H^0_1 = -836$ kJ

$4Fe(s) + 3O_2(g) = 2Fe_2O_3(s)$ $\quad \Delta H^0_2 = -1642$ kJ

$Fe(s) \longrightarrow Fe(l)$ $\quad \Delta H^0_3 = 15,1$ kJ/mol

R $\Delta H^0 = -2530,8$ kJ

7. Să se calculeze căldura de formare a sulfurii de fier(II) dacă se cunosc următoarele:

a) din reacția sulfurii de fier(II) cu acidul clorhidric se degajă o cantitate de căldură de 8,23 kJ/mol;

b) la arderea unui litru de hidrogen sulfurat în condiții normale se obțin 23,03 kJ;

c) căldurile de formare pentru:

$H^o_{fSO_2(g)} = -296,52 kJ/mol$; $H^o_{fHCl(aq)} = -166,57$ kJ/mol;

$H^o_{fFeCl_2(aq)} = -418$ kJ/mol; $H^o_{fH_2O(l)} = -239,72$ kJ/mol;

Rezolvare:

$$H_2S + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + SO_2$$

$$\Delta H_{ardereH_2S} = -515,872 kJ/mol.$$

$$\Delta H_{ardere} = H^o_{fH_2O} + H^o_{fSO_2} - H^o_{fH_2S} \Rightarrow$$

$$H^o_{fH_2S} = -239,72 - 296,52 + 515,872 = -20,368 kJ/mol$$

$$FeS + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2S$$

$$\Delta H^o = H^o_{FeCl_2} + H^o_{H_2S} - 2H^o_{HCl} - H^o_{FeS}$$

$$H^o_{FeS} = -\Delta H^o + H^o_{FeCl_2} + H^o_{H_2S} - 2H^o_{HCl} = 8,23 - 418 - 20,368 + 333,14 = -96,9 kJ/mol.$$

8. Să se determine căldura de formare a hidroxidului de sodiu, dacă se cunosc variațiile de entalpie pentru reacțiile:

a) obținerea oxidului de sodiu $\Delta H_1 = -415,49$ kJ/mol;

b) sinteza apei lichide $\Delta H_2 = -285,49$ kJ/mol;

c) reacția oxidului de sodiu cu apa: $\Delta H_3 = -151{,}74$ kJ;

Rezolvare:

$$2Na + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Na_2O$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$$

$$Na_2O + H_2O \longrightarrow 2NaOH$$

Se adună cele trei ecuații:

$$2Na + \frac{1}{2}O_2 + H_2 + \frac{1}{2}O_2 + Na_2O + H_2O \longrightarrow Na_2O +$$

$$+ H_2O + 2NaOH.$$

$$2Na + H_2 + O_2 \longrightarrow 2NaOH$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_{fNaOH} = \frac{\Delta H}{2} = -426{,}36 kJ/mol.$$

9. Utilizând legea lui Hess să se determine energia care însoțește oxidarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf:

$H^{\circ}_{fSO_2} = -395{,}2$ kJ/mol;

$H^{\circ}_{fSO_3} = -810{,}5$ kJ/mol;

R: –415,3 kJ/mol.

10. Se consideră reacția:

$$2MnO_{2(S)} + 3H_2SO_{4(L)} \longrightarrow Mn_2(SO_4)_{3(S)} + 3H_2O + {}^1/_2O_{2(g)}$$

Să se determine căldura de reacție cunoscând efectele termice ale următoarelor reacții:

a) $Mn_2(SO_4)_{3(S)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow 2MnSO_{4(S)} + H_2SO_{4(l)} + {}^1/_2O_2$

$\Delta H_a = 137{,}114$ kJ/mol

b) $MnO_{2(S)} \longrightarrow MnO_{(s)} + {}^1/_2O_{2(g)}$

$\Delta H_b = 135{,}85$ kJ/mol

c) $MnO_{(S)} + H_2SO_{4(l)} \longrightarrow MnSO_{4(S)} + H_2O_{(l)}$

$\Delta H_c = -152{,}988$ kJ/mol

Rezolvare: Se înmulțesc relațiile b și c cu 2 se adună și se scade reacția a. se obține reacția dată.

$$\Delta H = 2(\Delta H_b + \Delta H_c) - \Delta H_a$$

$$\Delta H = -171{,}39 kJ.$$

II.4. Căldura de combustie. Puterea calorică

1. Se cunosc căldurile standard de combustie ale urmatoarelor substanțe:

$\Delta H^0_{cCH_4(g)} = -890{,}11$kJ/mol;

$\Delta H_{cC(grafit)} = -393{,}61$kJ/mol;

$\Delta H^0_{cH_2(g)} = -285{,}5$ kJ/mol.

Scrieți ecuațiile reacțiilor de combustie ale celor trei substanțe și, folosind legea lui Hess, arătați că entalpia standard de formare a $CH_{4(g)}$ poate fi calculată din căldurile de combustie date.

2. Multe substanțe care ard în oxigen pot arde foarte bine și într-o atmosferă de protoxid de azot (N_2O). Se cere:

a) Deduceți cum decurge din punct de vedere energetic arderea hidrogenului în protoxid de azot față de arderea în oxigen pur.Se cunosc,în aceleași condiții de temperatură si presiune,efectele termice ale reacțiilor următoare:

$N_{2(g)}+3H_{2(g)}=2NH_{3(g)}$ $\Delta H_1=-22$ kcal

$3N_2O_{(g)}+2NH_{3(g)}=4N_{2(g)}+3H_2O_{(g)}$ $\Delta H_2=-200$ kcal

$N_2H_{4(g)}+O_{2(g)}=N_{2(g)}+2H_2O_{(g)}$ $\Delta H_3=-138$ kcal

$N_{2(g)}+2H_{2(g)}=N_2H_{4(g)}$ $\Delta H_4=+23,6$ kcal

b) Deduceți căldura de formare a protoxidului de azot. Ce puteți spune despre stabilitatea acestui compus?

R. a) se degajă mai multă căldură decât la arderea în O_2;

b) $\Delta H^o_{fN_2O}=+16,8\,kcal/mol$, N_2O - instabil

3. a) Să se determine căldura standard de combustie a metanului având la dispoziție următoarele date termochimice:

$\Delta H^0_{fCO_2\,(g)}=-393,5$ kJ/mol; $\Delta H_{fH_2O\,(l)}=-285,5$ kJ/mol;

$\Delta H^0_{cH_2\,(g)}=-241,8$ kJ/mol; $\Delta H^0_{fCH_4(g)}=-74,5$ kJ/mol.

b) Care este puterea calorică superioară (q_s) a metanului? Dar puterea calorică inferioară (q_i)?

Rezolvare: $CH_4+2O_2\longrightarrow CO_2+2H_2O_{(l)}$

$\Delta H=H_{CO_2}+2H_{H_2O(l)}-H_{CH_4}=-890kJ/mol.$

$22,4m^3CH_4$.....890MJ

$1m^3CH_4$.....q_s $\Rightarrow$ $q_s=39,73MJ/m^3$.

$\Delta H=H_{CO_2}+2H_{H_2O(g)}-H_{CH_4}=-802,6kJ/mol.$

$22,4m^3CH_4$.....802,6kJ

$1m^3$.....$q_i=35,83\times10^3kJ/m^3$.

R. ΔH_{C_1} = -890 kJ/mol, q_s = 39,73 MJ/Nm^3

ΔH_{C_2} = -802,6 kJ/mol, q_i = 35,83 MJ/Nm^3

4. Pornind de la elementele în stare gazoasă hidrogen și oxigen, sinteza directă a apei în stare lichidă este însoțită de o variație de entalpie $\Delta H^0_1=-285,5$ kJ/mol, iar sinteza apei în stare gazoasă este însoțită de o variație de entalpie $\Delta H^0_2=-57,84$ kcal/mol. Se cere:

a) căldura standard de vaporizare a apei;

b) căldura standard de condensare a vaporilor de apă;

c) puterea calorică inferioară(q_i) și superioară(q_s) a hidrogenului.

R. a) $\Delta H^0_{vap.}=43,7$ kJ/mol; b) $\Delta H_{cond.}=-43,7$ kJ/mol

c) $q_i=10,8$ MJ/Nm^3; $q_s=12,74$ MJ/Nm^3

5. Să se calculeze căldura de formare standard și căldura de combustie a propenei din următoarele date:

$C_3H_{6(g)}+H_{2(g)}\rightarrow C_3H_{8(g)}$ $\Delta H^0_1=-30,1$kcal

$C_3H_{8(g)}+5O_{2(g)}\rightarrow 3CO_{2(g)}+4H_2O(l)$ $\Delta H^0_2=-530,6$kcal

$C_{(s)}+O_{2(g)}\rightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H^0_3=-94,05$kcal

$H_{2(g)}+\frac{1}{2}O_{2(g)}\rightarrow H_2O_{(l)}$ $\Delta H^0_4=-68,31$kcal

Propena are formula moleculară C_3H_6 iar propanul C_3H_8

R. $\Delta H_c=-492,39$kcal/mol

6. Se dau următoarele date termochimice: $\Delta H^0_{fCO_2\,(g)}=-393,5$ kJ/kmol, $\Delta H^0_{fH_2O\,(l)}=-285,5$ kJ/mol, $\Delta H^0_{fC_2H_6(g)}=-84,44$ kJ/mol.

Scrieți ecuația reacției de ardere a etanului și calculați ce cantitate de căldură se degajă, în condiții standard, la arderea a:

a) 2 moli C_2H_6; b) 0,3 kmoli C_2H_6; c) 7,5 g C_2H_6; d) 0,15 kg C_2H_6.

Rezolvare: $C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O.$

a)

$\Delta H^\circ = 2H^\circ_{fCO_2} + 3H^\circ_{fH_2O} - H^\circ_{fC_2H_6} = -1559,06 kJ/mol.$

pentru 2 moli etan $\Delta H_a = -3118,12 kJ.$

c) $\frac{7,5g}{30} = 0,25 moli C_2H_6 \qquad \Delta H_C = -389,765 kJ.$

R. a) $\Delta H_1^0 = -3118,12$ kJ; b) $\Delta H_2^0 = -467,718$ MJ;

c) $\Delta H_3^0 = -389,765$ kJ; d) $\Delta H_4^0 = -7795,3$ kJ

7. Într-un calorimetru se ard 38,3 nitrobenzen lichid ($C_6H_5NO_2$) la 25^0C şi se degajă 230,5kcal. Calculaţi entalpia standard de formare a nitrobenzenului.

R. $\Delta H^\circ_{fC_6H_5NO_2} = 5,024$kcal/mol

8. a) Ce cantitate de căldură se degajă la arderea a 31 kg combustibil format din CO si H_2 în raport molar 1:3.Se cunosc următoarele date termochimice:

$\Delta H^0_{fCO(g)} = -110,5$ kJ/mol; $\Delta H^0_{fCO_2(g)} = -393,5$ kJ/mol;

$\Delta H^0_{fH_2O(g)} = -241,8$ kJ/mol.

b) Care este puterea calorică a combustibilului?

R. a) $\Delta H^0 = -645,7$ MJ; b) $q_i = 11,53$ MJ/Nm^3

II.5 Căldura de dizolvare.Căldura de neutralizare

1. Într-un calorimetru ce conţine 48 g apă distilată la 20°C se adaugă hidroxid de sodiu şi se obţine o soluţie de concentraţie 4% si căldură specifică c≅1 cal/g·grad.Ce temperatură va avea soluţia obţinută dacă $\Delta H_{diz} = -41,3$ kJ/mol.
(Se neglijează capacitatea calorică a calorimetrului).

Rezolvare: $4 = \frac{md}{48 + md} \times 100 \Rightarrow md = 2gNaOH = 0,05moli.$

$Q = m_s \times c \times \Delta t = 50 \times 4,18 \times \Delta t$

$\Delta t = 9,88°C$

$Q = \Delta H \times \nu_{NaOH} = 41300 \times 0,05 = 2065J$

$t_f = 29,88^\circ C.$

2. Să se calculeze căldura molară de dizolvare a acidului clorhidric în apă, dacă la dizolvarea unei anumite cantităţi de acid la 20^0C, în apă se obţin 900g soluţie şi o variaţie a temperaturii de $0,77^0$C. Cantitatea de acid care se dizolvă consumă pentru neutralizare 40mL soluţie hidroxid de sodiu 1N (c = 1 cal/g·K).

R. ΔH = -17325kcal/mol.

3. 10 g soluţie acid sulfuric de concentraţie 98% se dizolvă în apă formând o soluţie de concentraţie 4,9% (c≅4,18 J/g·grad). Ştiind că temperatura soluţiei creşte cu 9,16°C, să se calculeze căldura molară de dizolvare. (Se neglijează capacitatea calorică a calorimetrului).

R. $\Delta H_{diz} = -76,57$ kJ/mol.

4. Căldura de dizolvare a azotatului de amoniu în apă este +6,47 Kcal/mol. Dacă iniţial apa are temperatura de 15°C, ce temperatură va avea soluţia dacă se dizolvă 30 g azotat de amoniu în 250 g apă? Căldura specifică a soluţiei este 0,9cal/g·K.

R. $t_{final} = 5,37$ °C.

5. O soluție de concentrație 1M de sulfat de magneziu se poate prepara fie prin dizolvarea de $MgSO_4$ în apă, fie prin dizolvarea de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ în apă. Efectele calorice, raportate la 1 mol de sulfat de magneziu, vor fi aceleași în ambele cazuri? Explicați.

6. Căldura de dizolvare a $BaCl_2$ în apă este $\Delta H_1 = -8,66$ kJ/mol, iar căldura de hidratare a acestei sări la trecerea în $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ este $\Delta H_2 = -29,16$ kJ/mol. Care este căldura de dizolvare a $BaCl_2 \cdot 2H_2O$?

R. $\Delta H_{diz} = 20,5$ kJ/mol

7. Să se determine căldura molară de dizolvare a carbonatului de potasiu anhidru știind că prin dizolvarea la 18°C a 82,8 g carbonat de potasiu în apă rezultă o soluție de concentrație C=1,14% (c≅1 cal/g·grad) și cu temperatura de 18,55°C.

Rezolvare:

$$m_s = \frac{m_d \times 100}{c} = \frac{82,8 \times 100}{1,14} = 7263,15g.$$

$$Q = m_s \times c \times \Delta t = 7263,15 \times 4,18 \times 0,55 = 16,697kJ.$$

$$\Delta H = \frac{Q}{n} = \frac{16,697}{\frac{82,8}{138}} = 27,83kJ/mol.$$

$$\Delta H_{dizolvare} = -27,83kJ/mol.$$

8. Se prepară o soluție de iodură de potasiu prin dizolvarea în apă la 25°C a unei cantități de 8,3 g iodură de potasiu.
Dacă ΔH_{diz} = +4,91 kcal/mol, să se calculeze cantitatea de căldură absorbită la dizolvarea iodurii de potasiu.

R. $\Delta H = 0,2095$ kcal

9. Peste 300 g apă distilată se adaugă treptat 200 g soluție acid sulfuric de concentrație 9,8%. Ce cantitate de căldură se degajă la neutralizarea a 250 g din soluția obținută cu o soluție de hidroxid de potasiu?

Rezolvare:

$$m_{dH_2SO_4} = \frac{9,8 \times 200}{100} = 19,6g.$$

$$m_{sol} = 500g$$

$$m_{dH_2SO_4} \text{ pentru neutralizare } \frac{19,6}{2} = 9,8g = 0,2Eg.$$

$$\Delta H_{neutralizare} = -0,2 \times 57,27 = -11,45kJ.$$

10. Pentru calculul căldurii de dizolvare din variația solubilității cu temperatura se folosește relația:

$$\Delta H_{diz} = 4,576T_1 \cdot T_2 lg(C_2/C_1)/(T_2 - T_1).$$

Cunoscând solubilitatea zaharozei în 100g apă ca fiind 184,7g la 5°C, 197 la 15°C și 211,4g la 25°C, să se calculeze căldura molară de dizolvare a zaharozei în apă la 15°C.
Zaharoza are formula $C_{12}H_{22}O_{11}$; C_1 și C_2 sunt solubilitățile substanței la temperaturile T_1 și T_2.

R. $\Delta H_{diz} = 1,1135$ kcal/mol

11. 250 mL soluție de hidroxid de sodiu 2M reacționează cu acidul azotic și se determină o căldură degajată de 28,63 kJ. 250 mL soluție de acid clorhidric (preparată prin introducerea a 42 mL soluție de HCl 37% și ρ=1,19 g/cm^3 într-un balon cotat de 500 mL și completare cu apă distilată până la semn) reacționează cu o soluție de hidroxid de potasiu și se determină o căldură degajată de 14,51 kJ.
Determinați în fiecare caz căldura de neutralizare si explicați rezultatele obținute.

R. 1) ΔH_n = -57,27 kJ/E_{NaOH}; 2) ΔH_n = -57,27 kJ/E_{HCl}.

12. De ce în reacțiile de neutralizare în soluție apoasă diluată de acid sulfuric , respectiv acid clorhidric cu hidroxidul de potasiu, căldura de neutralizare are în ambele cazuri valoarea $\Delta H_n = -13,7$ kcal/$E_{acid\ sau\ bază}$?

13. În cazul neutralizării unui acid tare cu o bază tare $\Delta H_n = -57,27$ kJ/$E_{acid\ sau\ bază}$. În cazul reacției, în mediu apos, dintre acid clorhidric și hidroxid de amoniu $\Delta H_n = -50,18$ kJ/$E_{acid\ sau}$

bază. Explicați din ce cauză căldura de neutralizare în cele două cazuri are valori diferite.

14. Într-un calorimetru cu capacitatea calorică C=3,15 J/grad, se introduc 200 mL soluție KOH de concentrație 1M. Se neutralizează această soluție cu o soluție de HCl de concentrație 1,5 M.
Se cere:
a) cantitatea de căldură ce rezultă din reacție;
b) temperatura finală a soluției obținute, știind că soluțiile inițiale aveau
o temperatură de 20°C (c≅4,18 J/g·grad).

R. a) $\Delta H = -11,54$ kJ; b) $t_f = 28,2^{\circ}C$.

15. Să se determine căldura de neutralizare a unei soluții de acid clorhidric cu o soluție de amoniac. Se cunosc entalpiile de dizolvare în apă pentru: $\Delta H^0_{dizNH_3(g)} = -8,35$ kcal/mol;

$\Delta H^0_{dizHCl(g)} = -17,627$ kcal/mol

$\Delta H^0_{dizNH_4Cl(s)} = +3,818$ kcal/mol

și efectele termice ale reacțiilor:

$a) NH_{3(ag)} \longrightarrow NH_{3(g)}$

$b) HCl(ag) \longrightarrow HCl_{(g)}$

$c) NH_4Cl_{(s)} \longrightarrow NH_4Cl_{(ag)}$

$d) NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(s)}$

$\Delta H_1 = 8,35 kcal/mol$

$\Delta H_2 = 17,627 kcal/mol$

$\Delta H_3 = 3,818 kcal/mol$

$\Delta H_4 = -41,8 kcal/mol$

Adunând ecuațiile : a+b+c+d

$\Rightarrow NH_{3(aq)} + HCl_{(aq)} \longrightarrow NH_4Cl_{(aq)}$

deci $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = -12,005 kcal/mol.$

III. Cinetica reacțiilor chimice

III.1 Viteza medie de reacție

1. O bucată de marmură se introduce în 100 cm^3 soluție de acid clorhidric. După 2 minute masa bucății de marmură scade cu 0,132g, iar acidul se consumă în totalitate. Să se calculeze viteza medie de reacție raportată la acid.

R: $v_{HCl}=3\cdot10^{-2}$ mol L^{-1} min^{-1}

2. Un șpan de magneziu se introduce în 40 mL soluție de HCl. După 5 minute, la 19,5°C, se măsoară un volum de gaz colectat de 2,4cm^3. Cunoscîndu-se că se consumă întreaga cantitate de acid, să se calculeze viteza medie de reacție raportată la acid.

Rezolvare: $Mg + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2\uparrow$

Se determină numărul de moli de H_2 degajat.

$PV=nRT \qquad n=\frac{PV}{RT}=\frac{1\times2,4}{0,082\times292,5}=0,1 moli\ H_2$

Nr. moli de HCl=0,2.

Concentrația molară a HCl este: $\frac{0,2}{0,04}=5 mol/l.$

$V=\frac{\Delta C_{HCl}}{\Delta t}=\frac{5}{300}=1,66\times10^{-2} mol/l\cdot s$

3. Pentaoxidul de azot se descompune după reacția:

$2N_2O_5 \rightarrow 4\ NO_2 + O_2.$

Știind că viteza medie cu care se formează oxigenul este $v_{O_2} = x\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$, să se calculeze viteza medie cu care se formează NO_2, respectiv, viteza medie cu care se consumă N_2O_5.

R: $\bar{v}_{NO_2} = 4x\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$; $\bar{v}_{N_2O_5} = 2x\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$

4. Fie o reacție de forma 2A→ B + 3C. Știind că viteza medie cu care se formează B este $10^{-5}\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$, care este viteza medie cu care se consumă A? Dar viteza medie cu care se formează C?

Rezolvare: $\frac{V_A}{2} = \frac{V_B}{1} = \frac{V_C}{3}$ $V_A = 2V_B = 2 \times 10^{-5}\ mol/l \cdot s$

$V_C = 3V_B = 3 \times 10^{-5}\ mol/l \cdot s$

5. Într-un pahar Berzelius se introduc 100 cm^3 soluție de apă oxigenată de concentrație C=0,5% (ρ=1g/cm^3) și se adaugă puțină clorură ferică. Să se determine viteza medie de descompunere a apei oxigenate dacă după 18 minute o probă de 5 cm^3 mai conține 0,0004 moli H_2O_2.

Rezolvare : Se determină:

a) *concentrația molară inițială a apei oxigenate;*

$$md = \frac{c \times ms}{100} = \frac{0,5 \times 100 \times 1}{100} = 0,5g H_2O_2$$

$$[H_2O_2]_i = \frac{0,5}{34 \times 0,1} = 0,147 moli/l$$

b) *concentrația finală a apei oxigenate*

$$[H_2O_2]_f = \frac{0,0004}{0,005} = 0,08 moli/l$$

$$\bar{V}_{H_2O_2} = \frac{[H_2O_2]_f - [H_2O_2]_i}{\Delta t} = \frac{0,147 - 0,08}{18 \times 60} = 6,2 \times 10^{-5} moli/l \cdot s$$

III.2 Influența concentrației asupra vitezei de reacție

1. Considerând reacția aA + bB → produși, specificați cum variază viteza de reacție în cazul în care:

a) crește concentrația lui A;

b) creste concentrația lui B;

c) scade concetrația lui A și a lui B.

2. Se consideră reacția dimoleculară : A+B → produși.

Arătați cum variază viteza de reacție în cazul în care:

a) crește concentrația lui B de trei ori;

b) se triplează concentrația lui A și a lui B;

c) crește concentrația lui A de două ori, iar concentrația lui B scade de două ori.

Rezolvare: *A+B ⟶ produși.*

a) $V = k[A][B]$ $\frac{V_1}{V} = 3$ *V_1 crește de 3 ori*

$V_1 = k[A][3B]$

b) $V_2 = k[3A][3B]$ $\frac{V_2}{V} = 9$ *V_2 crește de 9 ori*

c) $V_3 = k[2A][\frac{B}{2}]$ $\frac{V_3}{V} = 1$ *Viteza rămâne constantă*

3. Fie recția de ordinul I: A → produși.

Știind că viteza reacției se exprimă în $molL^{-1}s^{-1}$, care este unitatea de măsură pentru constanta de viteză?

R. $<k_1> = s^{-1}$

4. Fie reacția de ordinul II: A+B →produși.
Știind că unitatea de măsură pentru viteza de reacție este $molL^{-1}s^{-1}$, care este unitatea de măsură pentru constanta de viteză?

R. $<k_2>=mol^{-1}Ls^{-1}$

5. Fie reacția de ordinul III: 2A+B →produși.
Știind că unitatea de măsură pentru viteza de reacție este $molL^{-1}s^{-1}$, care este unitatea de măsură pentru constanta de viteză?

Rezolvare: $V=k[A]^2[B]$

$$k=\frac{V}{[A]^2[B]} \qquad <k>=\frac{\frac{mol}{l\cdot s}}{\left(\frac{mol}{l}\right)^2\times\frac{mol}{l}}=\frac{l^2}{mol^2\cdot s}$$

6. Hidrogenarea industrială a carbonului cu formarea de metan are loc conform reacției: $C+2H_2 \rightarrow CH_4$. Să se calculeze de câte ori crește viteza de reacție în condițiile în care concentrația hidrogenului se triplează.

R. de 9 ori.

7. Într-un vas de 1L se găsesc hidrogen și iod la o temperatură de 427°C. Să se calculeze viteza de formare a acidului iodhidric la acestă temperatură știind că în vas se găsesc 0,08 g hidrogen și 1g iod, iar constanta de viteză este k=0,42 L/(mol·s). Care este ordinul de reacție?

Rezolvare: $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ $\quad [H_2]=\frac{0,08}{2\times1}=0,04 moli/l$

$V=k[H_2][I_2]$ $\qquad [I_2]=\frac{1}{254\times1}=0,003937 moli/l.$

$V=0,42\times4\times10^{-2}\times3,937\times10^{-3}=6,6\times10^{-5}\ mol/l\cdot s$

n=2: *din unitatea de măsură pentru constanta de viteză.*

8. Fie reacția de ordinul III:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Să se calculeze constanta de viteză pentru formarea dioxidului de azot la 0°C, într-un vas de 0,5 L în care se găsesc 0,16 moli oxigen și 0,04 moli monoxid de azot. Viteza de formare a dioxidului de azot la această temperatură este de $0,76\cdot10^{-6} mol\cdot L^{-1}s^{-1}$.

Rezolvare: $V=k[NO]^2[O_2]$ $\qquad k=\frac{V}{[NO]^2[O_2]}$

$$[NO]=\frac{0,04}{0,5}=0,08=8\times10^{-2}\ mol/l$$

$$[O_2]=\frac{0,16}{0,5}=0,32=32\times10^{-2}\ mol/l$$

$$k=\frac{0,76\times10^{-6}}{64\times10^{-4}\times32\times10^{-2}}=3,71\times10^{-4}\ l^2/mol^2\cdot s$$

9. Fie reacția:

$$2NO+Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

Știind că într-un vas de 2 L se găsesc 120 g monoxid de azot și 1,4 moli clor, iar constanta de viteză este $k=2\cdot10^{-3}mol^{-2}L^2s^{-1}$, se cere:

a) ordinul total de reacție și molecularitatea reacției;
b) viteza de reacție.

Rezolvare: $2NO+Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$

$V=k[NO]^2[Cl_2]$

a) $nr=2+1=3$

$nr=2+1=3.$

b) $[NO]=\frac{120}{30\times7}=2mol/l$ $\qquad [Cl_2]=\frac{2,8}{2}=1,4mol/l$

$V=2\times10^{-3}\times2\times1,4=5,6\times10^{-3}\ mol/l\cdot s$

10. Scrieți legea experimentală a vitezei de reacție pentru următoarele reacții simple:

a) 2A + B → produși
b) A + 2B → produși

c) $3B \rightarrow$ produşi

Precizaţi în fiecare caz ordinul total de reacţie şi molecularitatea reacţiei. Care este unitatea de măsură pentru constanta de viteză dacă viteza de reacţie se exprimă în $molL^{-1}s^{-1}$.

R. a) $v=k[A]^2[B]$; n=3; m=3; b) $v=k[A][B]^2$; n=3; m=3; c) $v=k[B]^3$; n=3; m=3; $<k>=mol^{-2}L^2s^{-1}$

11. Scrieţi ecuaţia chimică a reacţiei pentru care legea experimentală a vitezei de reacţie are forma:

a) $v=k[A][B]^{1/2}$; b) $v=k[X]^{1/2}[Y]^{3/2}$; c) $v=k[Z][T]^{3/2}$.

R. a) $A+1/2\ B \rightarrow$ produşi; b) $1/2\ X+3/2\ Y \rightarrow$ produşi; c) $Z+3/2\ T \rightarrow$ produşi.

12. Fie reacţia : $A \rightarrow B + C$.

Ştiind că valoarea constantei de viteză este $k=3min^{-1}$, iar concentraţia iniţială a compusului A este 2 moli/L, se cere:

a)ordinul de reacţie;

b)viteza de reacţie;

c) timpul de înjumătăţire.

Rezolvare: *a) Din $k=3min^{-1} \Rightarrow$ ordinul de reacţie este 1.*

b) $V=k[A] \qquad V=3\times 2=6\ mol/l\cdot \min$

c) $t_{1/2}=\dfrac{0{,}693}{k}=0{,}231\min=13{,}86s.$

13. Într-un vas cu volumul de 0,5 m^3 se găsesc 800 moli compus A, care se transformă în produşi. Cunoscându-se valoarea constantei de viteză $k=4{,}5\cdot 10^{-5}s^{-1}$, se cere:

a) ordinul de reacţie;

b) viteza de reacţie în care momentul iniţial;

c) timpul de înjumătăţire.

R. a) n=1; b) $v=7{,}2\cdot 10^{-5}\ molL^{-1}s^{-1}$; c) $t_{1/2}=15400s$.

14. Fie reacţia: $2A+B \rightarrow A_2B$.

Concentraţiile iniţiale ale reactanţilor sunt:

$C_A=0{,}6$ mol/L şi $C_B=0{,}45$ mol/L.

Să se arate cum se modifică viteza de reacţie după un interval de timp în care concentraţia lui A devine 0,3 mol/L. (Reacţia dată este elemetară.)

Rezolvare: $V=k[A]^2[B]$

$V_1=k\times 0{,}6^2\times 0{,}45\ mol/l\cdot s$

Dacă la momentul t, concentraţia lui A devine 0,3 mol/l înseamnă că s-a consumat 0,6-0,3=0,3 moli A şi 0,15 moli B (conform ecuaţiei chimice) atunci $V_2=k\times 0{,}3^2\times 0{,}3\ mol/l\cdot s$

$$\frac{V_2}{V_1}=\frac{0{,}3^2\times 0{,}3}{0{,}6^2\times 0{,}45}=\frac{1}{6}$$

V_2 scade de 6 ori.

15. Fie reacţia:

$$2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2.$$

Să se arate cum se modifică viteza reacţiei dacă volumul spaţiului de reacţie se micşorează de 4 ori.

Rezolvare: $2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2$

$V_1=k[NO]^2[O_2]$

$$[NO]=\frac{n_{NO}}{V}\frac{mol}{l};\ [O_2]=\frac{n_{O_2}}{V}\frac{mol}{l}$$

$$V=k\frac{n_{NO}^2}{V^2}\frac{n_{O_2}}{V}$$

$V_2=k[NO]^2[O_2]$

$$[NO]=\frac{n_{NO}}{\frac{V}{4}}=\frac{4nNO}{V}\ \frac{mol}{l}$$

$$[O_2]=\frac{n_{O_2}}{\frac{V}{4}}=\frac{4n_{O_2}}{V}\ \frac{mol}{l}$$

$$V_2=k\frac{16n_{NO}^2}{V^2}\frac{4n_{O_2}}{V}$$

$$\frac{V_2}{V_1}=64. \qquad \textit{(viteza crește de 64 de ori).}$$

16. Care este ordinul reacției de forma: aA→ produși, da la triplarea concentrației lui A, viteza de reacție crește de 9 ori?

R.=2.

17. Se consideră următoarele două reacții elementare:

1) A+B→AB, a cărei constantă de viteză este k_1;

2) 2A+B→A_2B, a cărei constantă de viteză este $k_2=2k_1$;

Pentru aceeași concentrație a lui B, ce raport trebuie să existetre concentrațiile lui A în prima și în a doua reacție, astfel încât vitele celor două reacții să fie egale.

Rezolvare: $V_1=k_1[A]_1[B]$

$V_2=2k_1[A]_2^2[B]$.

$V_1=V_2 \qquad k_1[A]_1[B]=2k_1[A]_2^2[B]$

$\Downarrow [A]_1=2[A]_2^2$

18. Într-o reacție de ordinul 1 timpul în care concentrația inială scade cu 25% este 52 minute. Se cere:

a) costanta de viteză;

b) timpul de înjumătățire.

R: a) $k=5,49\cdot10^{-3}min^{-1}$; b) $t_{1/2}=126,13in.$

19. Reacția de hidroliză a zaharozei în soluție diluată (rezultă glucză și fructoză) decurge după o cinetică de ordinul I. Cunoscându-se

constanta de viteză a reacției $k=5,4\cdot10^{-5}$ min^{-1} și concentrația inițială a zaharozei $C_0=0,02$ mol/L, să se determine:

1) concentrația zaharozei după 24 de ore;

2) timpul de înjumatațire a concentrației inițiale date.

(Zaharoza are formula $C_{12}H_{22}O_{11}$ iar glucoza și fructoza $C_6H_{12}O_6$.)

Rezolvare: 1) $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O \longrightarrow \underset{\text{glucoză}}{C_6H_{12}O_6}+\underset{\text{fructoză}}{C_6H_{12}O_6}$

pentru reacția de ordinul I $\ln\frac{C_0}{C}=k_1t$

$$\ln\frac{C_0}{C}=5,4\times24\times60 \Rightarrow C=0,0185\frac{mol}{l}$$

2) $t_{1/2}=\frac{0,693}{k}=\frac{0,693}{5,4}\times10^5=12833,33\min=213,88ore.$

20. Pentru o reacție de ordinul I s-a determinat că în primele 25 minute concentrația reactantului se reduce de la C_0=5 moli/L la C=2 mol/L. Determinați viteza de reacție după 30 de minute.

R. $v=0,061molL^{-1}\min^{-1}$

21. Timpul de înjumătățire al procesului de dezintegerare a atomilor de radiu este 1600 ani. Considerând că dezintegrarea:

$$^{226}_{88}Ra\rightarrow{}^{222}_{86}Rn+{}^{4}_{2}He$$

decurge după o cinetică de ordinul I, să se calculeze constanta de viteză.

R. $k=0,000433\ an^{-1}$

22. La descompunerea catalitică a apei oxigenate, urmărindu-se concentrația H_2O_2 la diferite momente, s-au obținut următoarele date cinetice:

t(minute)	0	5	10	20	25
$[H_2O_2]$(mol/L)	2	1,46	1,06	0,57	0,42

Se cere:

a) ordinul de reacție;

b) valoarea constantei de viteză;

c) timpul de înjumătățire.

R. a) n=1; b) $k=6,2\cdot10^{-2}\ min^{-1}$; c) $t_{1/2}$=11,177 minute.

23. Fie reacția:

$$A + 2B \rightarrow \text{produși}$$

Pentru diferite valori ale concentrațiilor inițiale ale lui A și B s-au obținut datele cinetice din tabelul de mai jos, unde v_0 este viteza inițială de reacție:

Nr. crt.	$[A]_0$	$[B]_0$	v_0
1	C	C	v
2	2C	2C	8v
3	2C	C	4v

Să se afle:

a) ordinele parțiale de reacție; ce puteți spune despre reacția dată?

b) ordinul total de reacție și molecularitatea.

R. a) n_A=2; n_B=1; reacția e complexă; b) n=3; m=3.

24. Pentru reacția a A → b B s-a determinat următoarea evoluție în timp a concentrației substanței A:

t(minute)	0	2	4	6
[A](mol/L)	1	0,95	0,902	0,856

Se cere:

a) să se determine ordinul de reacție;

b) valoarea constantei de viteză;

c) timpul de înjumătățire.

R. a) n≅1; b) $k=2,58\cdot10^{-2}\ min^{-1}$; c) $t_{1/2}$=26,86 min.

25. Studiul cinetic al reacției $PH_3(g) \rightarrow P(s) + 2/3\ H_2(g)$ s-a realizat prin măsurarea presiunii la volum constant și temperatură constantă, obținându-se următoarele rezultate:

t(ore)	0	7,83	24,17	41,25
P(mmHg)	715,2	730,1	759,4	786,6

Se cere:

a) dacă P_0 și C_0 sunt presiunea la momentul inițial și concentrația molară inițială a reactantului PH_3, iar P și C sunt aceleași mărimi la un moment t, să se arate că este valabilă relația: $C_0/C = P_0/(3P_0 - 2P)$;

b) să se arate că reacția decurge după o cinetică de ordinul I;

c) calculați timpul de înjumătățire și presiunea totală din sistem în acel moment.

R. c) $k= 5,4\cdot10^{-3}\ ore^{-1}$; $t_{1/2}$=128,(3) ore; P =894 mmHg.

26. O soluție de apă oxigenată conține în 50 cm^3 soluție 0,12 moli apă oxigenată. Constanta de viteză a racției este $k = 5,775\cdot10^{-4}\ s^{-1}$. Să se calculeze cantitatea de apă oxigenată descompusă după 3 minute.

R. 0,0185 moli H_2O_2

27. La descompunerea N_2O_5 la 318 K s-au obținut următoarele date cinetice:

t(s)	0	1200	2400	3600
$P_{N_2O_5}\ (mmHg)$	0,376	0,320	0,273	0,23

Să se determine:

a) ordinul de reacție

b) timpul de înjumătățire.

Rezolvare: *a) Presupunând că reacția este de ordinul I se determină din relația* $\ln\frac{C_0}{C} = kt$ *constanta de viteză pentru diferite valori ale lui t și C. Se găsește aproximativ aceeași valoare* $k=1,34\times10^{-4}s^{-1}$. *Reacția este deci de ordine 1.*

b) $t_{1/2}=\frac{0,693}{k}=\frac{0,693}{1,34\times10^{-4}}=5171,64s.$

28. Dimetileterul se descompune la încălzire după reacția în fază gazoasă:

$$CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_4 + CO + H_2$$

Pe măsura desfășurării reacției presiunea în sistem crește astfel:

t(h)	0	0,5	0,7	1
P(mmHg)	450	796	894	1010

Se cere:

a) notând cu P_o presiunea la momentul inițial și cu C_o concentrația molară la momentul inițial pentru dimetileter, iar cu P și C aceleași mărimi la un moment t, să se arate că este valabilă relația:

$$C_o/C = 2P_o/(3P_o\text{-}P);$$

b) să se determine ordinul de reacție;

c) să se afle timpul de înjumătățire și presiunea totală din sistem în acel moment.

Rezolvare: *a)* $CH_3-O-CH_3 \longrightarrow CH_4 + CO + H_2$

inițial: C_0moli

final: Cmoli $\quad C_0-C$moli $\quad C_0-C$moli $\quad C_0-C$moli

$$P_0V_0=C_0RT \qquad \frac{P_0}{P}=\frac{C_0}{3C_0-2C}\Rightarrow\frac{C_0}{C}=\frac{2P_0}{3P_0-P}$$

$$PV_0=(3\,C_0\text{-}2C)RT$$

b) $\frac{P_t}{P_0}=1+x \qquad k=\frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-x}$ *x:conversia.*

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{P_0}{2p_0-P_t} \Rightarrow k=0,97h^{-1}.$$

c) $t_{1/2}=0,714h.$

La $t_{1/2}$ $C=\frac{C_0}{2}\Rightarrow\frac{C_0}{\frac{C_0}{2}}=\frac{2p_0}{3p_0-P}\Rightarrow P=2P_0;\ p=900mm\ Hg$

IV. Echilibrul chimic

IV.1 Generalități

1. Fie o reacție reversibilă de forma:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Notând cu Δn variația numărului de moli: Δn = (c + d) – (a + b), deduceți relațiile de legătură dintre K_c, K_p, K_x, K_n. Dacă reacția dată degurge fără variația numărului de moli (Δn = 0), ce observați ? (Reacția are loc în fază gazoasă)

R. $K_c=K_p\cdot(RT)^{-\Delta n}=K_x\cdot[P/(RT)]^{\Delta n}=K_n\cdot(V)^{-\Delta n}$

$\Delta n=0\Rightarrow K_c=K_p=K_x=K_n$

2. Ținând seama de relațiile obținute în exercițiul 1, deduceți relațiile dintre K_c, K_p, K_x și K_n pentru sistemele:

a) $4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$
b) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$
c) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$

R. a) Δn = - 1; $K_c=K_p\cdot RT$; $K_c=K_x\cdot RT/P$; $K_c=K_n\cdot V$;

$K_p=K_x/P$; $K_p=K_n\cdot V/(RT)=K_n\cdot n_t/P$;

$K_x=K_n\cdot n_t$;

b) Δn = - 1; sunt valabile relațiile de la punctul a);

c) Δn = 0; $K_c = K_p = K_x = K_n$

3. Se consideră reacțiile:

(1) $4NH_3(g) + 4O_2(g) \rightleftharpoons 2N_2O(g) + 6H_2O(g$
(2) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$

Care dintre următoarele afirmații sunt adevărate?
a) $K_p = K_c$ pentru reacția 1;
b) $K_c = K_x$ pentru reacția 2;
c) $K_c = K_p$ și pentru reacția 1 și pentru reacția 2;
d) $K_p = K_c \cdot RT$ pentru reacția 2;
e) $K_x = K_n \cdot n_t$ pentru reacția 2;
f) $K_n = K_x \cdot n_t$ pentru reacția 2;
g) Ambele reacții decurg fără variația numărului de moli.

R: d, f

4. Explicați de ce următoarele reacții sunt ireversibile:

(1) $HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$
(2) $Al(OH)_3 + NaOH \longrightarrow Na[Al(OH)_4]$
(3) $2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$

5. Fie o reacție reversibilă de forma:

$$aA \rightleftharpoons bB$$

care decurge în fază gazoasă la 227°C și se caracterizează prin variația numărului de moli $\Delta n = 2$.
Să se calculeze valoarea raportului K_p / K_c.

Rezolvare:

$$K_c = \frac{[B]^b}{[A]^a}; K_p = \frac{p_B^b}{p_A^a}; pV = \nu RT \Leftrightarrow p = C_M RT$$

$$K_p = \frac{[B]^b \cdot (RT)^b}{[A]^a \cdot (RT)^a} = K_c \cdot (RT)^{b-a}$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \Rightarrow \frac{K_p}{K_c} = (RT)^2 = 1681$$

IV.2 Echilibre în sisteme omogene gazoase

IV.2.1 Reacții fără variația numărului de moli

1. Se dă reacția:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

Știind că la echilibru în sistem există 2 moli monoxid de carbon, 4 moli apă, 1 mol dioxid de carbon și 1 mol hidrogen, se cere:
a) constanta de echilibru K_c;
b) raportul molar inițial $CO : H_2O$.

R: a) K_c=0,125;
b) $CO : H_2O$=3:5 (raport molar)

2. Pentru reacția:

$$A + B \rightleftharpoons 2C$$

la echilibru concentrațiile sunt: [A] =0,2 mol/L , [B] =0,5 mol/L și [C] =1 mol/L. Se cere:
a) valoarea constantei de echilibru;
b) concentrațiile inițiale ale reactanților.

R: a) K = 10; b) $C_A = 0,7$ mol/L, $C_B = 1$ mol/L.

3. La 850° C se găsesc în contact 0,2 moli dioxid de carbon și 0,8 moli hidrogen într-o incintă cu volumul de 10 L . Are loc reacția :

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

caracterizată de constanta de echilibru K = 1.
Se cer:

a) concentrațiile la echilibru ale participanților la reacție;
b) valoarea presiunii inițiale și a presiunii la echilibru.

Rezolvare:

a) $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$

I. 0,2 moli 0,8 moli - -

E. 0,2 – x moli 0,8–x moli x moli x moli

$$K_c = \frac{[CO]\cdot[H_2O]}{[CO_2]\cdot[H_2]} \Rightarrow K = \frac{x^2}{(0,2-x)\cdot(0,8-x)} = 1 \Rightarrow x = 0,16 \text{ moli}$$

$$[CO_2] = \frac{0,2-x}{10} = 0,04\,mol/L; [H_2] = \frac{0,8-x}{10} = 0,064\,mol/L;$$

$$[CO] = \frac{x}{10} = 0,016\,mol/L; [H_2O] = \frac{x}{10} = 0,016\,mol/L.$$

b) $\Delta n = 0 \Rightarrow p_i = p_e = \frac{\nu RT}{V} = 9,2atm$

4. Un amestec gazos care conține 35% monoxid de carbon, 62% hidrogen și 3% dioxid de carbon în procente molare, la 600K și presiune de 1 atm participă la reacția:

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

Știind că în condițiile date $K_p = 27,4$ să se determine compoziția în procente volumetrice a amestecului de reacție la echilibru.

R. 1,56%CO; 36,44%CO_2; 28,56%H_2O; 33,44%H_2.

5. Se efectuează sinteza acidului iodhidric, într-un vas închis la temperatura de 350°C. În reacție se iau 1 mol de iod și 2 moli de hidrogen și se știe că la echilibru cantitatea de iod reacționată este 80 % din cea inițială.

Se cer :

a) masele de hidrogen, iod și acid iodhidric la echilibru;
b) procentul de hidrogen consumat în urma reacției;
c) valoarea constantei de echilibru.

R. a) m_{H_2} = 2,4 g; m_{I_2} = = 50,8 g , m_{HI} = 204,8g ;
b)% H_2(consumat) = 40% ;
c) K = 10,(6)

6. Se consideră reacția de sinteză a acidului iodhidric. Amestecul inițial conține 0,5 moli din fiecare reactant. La stabilirea echilibrului la p=1atm și T=623K, 20% din hidrogenul inițial rămâne netransformat. Să se calculeze constanta de echilibru a reacției.

R. K_c=64.

7. Monoxidul de carbon intră în reacție cu vaporii de apă în raport de 1 volum monoxid de carbon la 1,5 volum vapori de apă. Care va fi compoziția procentuală volumetrică și masică a amestecului de gaze după stabilirea echilibrului, dacă randamentul de transformare a monoxidului de carbon este 80% ?

Rezolvare:

$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$

I. 1mol 1,5 moli - -

E. 1-x moli 1,5-x moli x moli x moli ν_e=2,5 moli

$$\eta = \frac{\nu_{CO(transformat)}}{\nu_{CO(initial)}} \cdot 100 \Rightarrow 80 = \frac{x}{1} \cdot 100 \Rightarrow x = 0,8moli$$

$$\%CO = \frac{1-x}{2,5} \cdot 100 = 8\%; \quad \%H_2O = \frac{1,5-x}{2,5} \cdot 100 = 28\%$$

$$\%CO_2 = \frac{x}{2,5} \cdot 100 = 32\%; \quad \%H_2 = \frac{x}{2,5} \cdot 100 = 32\% \quad \text{(\% de volum)}$$

$m_{CO} = (1-x) \cdot M_{CO} = 5,6g; \quad m_{H_2O} = (1,5-x) \cdot M_{H_2O} = 12,6g$

$m_{CO_2} = x \cdot M_{CO_2} = 35,2g; \quad m_{H_2} = x \cdot M_{H_2} = 1,6g$

$m_{amestec} = 55g \%CO = \frac{5,6}{55} \cdot 100 = 10,18\%;$

$\%H_2O = \frac{12,6}{55} \cdot 100 = 22,9\%$ $\%CO_2 = \frac{35,2}{55} \cdot 100 = 64\%$;

$\%H_2 = \frac{1,6}{55} \cdot 100 = 2,9\%$ (% de masă)

8. Într-un vas cu volumul de 15 L la temperatura de 1000 K se găsesc 0,5 moli de apă care reacționează cu un mol monoxid de carbon. Constanta de echilibru a reacției este 1,37. Să se calculeze presiunile parțiale ale componentelor din amestecul gazos la echilibru.

R. $p_{CO} = 3,522$ atm; $p_{H_2O} = 0,787$ atm;
$p_{CO_2} = 1,949$ atm; $p_{H_2} = 1,949$ atm.

9. La temperatura de 1000 K constanta de echilibru pentru reacția:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$

are valoarea $K_C = 50$. Știind că la începutul reacției au fost 6 moli hidrogen și că la echilibru sunt 9 moli de acid iodhidric, să se indice afirmațiile corecte:

a) la echilibru se găsesc 1,5 moli hidrogen;
b) la începutul reacției au fost 5,58 moli iod;
c) $K_p = 50$ atm;
d) raportul molar inițial $H_2 : I_2 = 1 : 1$;
e) la echilibru se găsesc 1,08 moli iod.

R. a, b, e

10. La temperatura de 1000 K constanta de echilibru pentru reacția:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

are valoarea de $K = 1,71$.
Știind că la începutul reacției au fost 2 moli monoxid de carbon și 3 moli vapori de apă să se indice afirmațiile corecte :

a) la echilibru se găsesc 0,85 moli monoxid de carbon;
b) la echilibru se găsesc 1,65 moli vapori de apă;
c) la echilibru se găsesc 1,35 moli dioxid de carbon;
d) randamentul de transformare a apei în urma reacției este 55%;
e) randamentul de transformare a monoxidului de carbon este 67,5%.

R. b, c, e.

11. Constanta de echilibru a reacției:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$

este $K = 70$ la 600°C.
Se cere :
a) procentul de iod transformat până la atingerea echilibrului dacă reactanții sunt amestecați într-un raport molar $I_2 : H_2$ de:
1) 1 : 1 și 2) 2 : 1 și încălziți la 600°C;
b) numărul de moli de hidrogen care trebuie amestecați cu 1 mol de iod pentru a asigura transformarea iodului prezent inițial în acid iodhidric în proporție de 99% după atingerea echilibrului la 600°C.

R. a) 1) $\%I_2$(transformat) = 80%; 2) $\%I_2$(transformat) = 95%;
b) $\nu_{H_2} = 6,59$ moli

12. Să se determine:
a) valoarea constantei de echilibru K_p pentru reacția în fază gazoasă: $2A + B \rightleftharpoons C + 2D$, dacă se cunosc concentrațiile la echilibru $[A] = [B] = 0,6$ mol/L, iar randamentul de transformare a lui B până la atingerea echilibrului este 25%.
b) Care este raportul molar inițial A : B?
c) Care este procentul de A reacționat până la stabilirea echilibrului?

R. a) $K = 0,148$; b) A : B = 5 : 4 (raport molar);
c) %A(reacționat) = 40%

13. Într-un vas au loc reacțiile (echilibre succesive):

$$A \rightleftharpoons B \qquad K_1 = 1,2$$
$$B \rightleftharpoons C \qquad K_2 = 1,5$$

Știind că inițial: $C_A = 2$ mol/L , $C_B = C_C = 0$, să se calculeze concentrațiile compușilor A, B și C la echilibru.

R. $[A] = 0,5$ mol/L ; $[B] = 0,6$ mol/L , $[C] = 0,9$ mol/L.

14. Într-un vas au loc reacțiile (echilibre simultane):

$$A \rightleftharpoons B \qquad K_1 = 2$$

$A \rightleftharpoons C \qquad K_2 = 4,5$

Știind că A are concentrația inițială 1 mol/L să se afle concentrațiile compușilor A, B și C la echilibru.

R. [A] = 0,1(3) mol/L , [B] = 0,2(6) mol/L , [C] = 0,6 mol/L.

15. a) În reacția $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, plecând de la 1mol de hidrogen și 1 mol de iod, s-a găsit că se formează 1,612 moli acid iodhidric la temperatura de 600K.

Să se determine constantele de echilibru K_c, K_p și K_x.

b) Într-un vas aflat la 600K s-au introdus 0,1 moli de hidrogen, 0,1moli de hidrogen, 0,1moli de iod și 1 mol de acid iodhidric.

Se cere:

1) sensul în care se produce reacția de la punctul a) pentru situația menționată la punctul b);

2) compoziția la echilibru a amestecului de la punctul b);

3) să se precizeze dacă introducerea unui gaz inert (de exemplu azot) în amestecul de la punctul b), influențează poziția echilibrului chimic.

Rezolvare:

a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$,

	$H_2(g)$	$I_2(g)$	$2HI(g)$
I.	1mol	1mol	-
E.	1-x moli	1-x moli	2x moli

$2x = 1,612 \Rightarrow x = 0,806$ moli

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{1-x}{V}\cdot\frac{1-x}{V}} = \frac{4x^2}{(1-x)^2} = 69$$

(V = volumul vasului de reacție)

$\Delta n = 0 \Rightarrow K_c = K_p = K_x = 69.$

b) 1)

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
I.	0,1moli		0,1moli		1mol
E.	0,1moli		0,1moli		1+2x moli

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} \Rightarrow = \frac{(1+2x)^2}{(0,1-x)^2} = 69 \Rightarrow x = -0,0146 < 0$$

$\Rightarrow$ echilibrul este deplasat spre stânga.

2) La echilibru în sistem există:

$$\nu_{H_2} = 0,1 - x = 0,1 - (-0,0164) = 0,1164 moli$$

$$\nu_{I_2} = 0,1 - x = 0,1164 moli$$

$$\nu_{HI} = 1 + 2x = 1 + 2\cdot(-0,0164) = 0,9672 moli$$

3) Reacția decurge fără variația numărului de moli și deci introducerea unui gaz inert nu influențează poziția echilibrului chimic.

IV.2.2 Reactii cu variatia numărului de moli

1. a) Să se scrie expresiile constantelor de echilibru K_p și K_x, precum și relația dintre ele, pentru sistemele:

(1) $2CH_4(g) \rightleftharpoons C_2H_2(g) + 3H_2(g)$

(2) $CO(g) + 1/2O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$

(3) $CO(g) + SO_3(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + SO_2(g)$

b) Care dintre cele trei procese nu este influențat de presiune?

R. a) 1) $K_p = K_x \cdot P^2$; 2) $K_P = K_X / \sqrt{P}$; 3) $K_p = K_x$;

b) procesul 3 .

2. Un amestec format din 20% dioxid de sulf și 80% oxigen (% de volum) se încălzește în prezența unui catalizator, la temperatură ridicată . În sistem se stabilește un echilibru în care 80% din dioxidul de sulf se transformă în SO_3.

a) Determinați valoarea constantei de echilibru K_X a reacției:

$SO_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons SO_3$

b) Care este procentul de oxigen transformat?
c) La temperatură şi volum constante presiunea în sistem creşte sau scade? De câte ori?

Rezolvare:

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3$$

I. 0,2moli 0,8moli -
E. 0,2-2x moli 0,8-x moli 2x moli

$$\%SO_{2(transformat)} = \frac{2x}{0,2}\cdot 100 = 80\% \Rightarrow x=0,08moli$$

$$\%CO_{2(transformat)} = \frac{x}{0,8}\cdot 100 = 10\%$$

$$K_x = \frac{X_{SO_3}}{X_{SO_2}\cdot X_{O_2}^{1/2}} \Rightarrow K_x = \frac{\frac{2x}{1-x}}{\frac{0,2x-2x}{1-x}\cdot\left(\frac{0,8-x}{1-x}\right)^{1/2}} \Rightarrow K_x = 4,52$$

$$p\cdot V = \nu\cdot R\cdot T \Rightarrow \frac{p_i}{p_e} = \frac{\nu_i}{\nu_e} \Rightarrow \frac{p_i}{p_e} = \frac{1}{1-x} = 1,087$$

În mediu presiunea scade de 1,087 ori.

3. Un amestec format din 20% dioxid de sulf şi 80% oxigen (în % de volum), se încălzeşte în prezenţa unui catalizator, la temperatură ridicată. Se stabileşte un echilibru în care 80% dioxid de sulf se transformă în trioxid de sulf. Determinaţi valoarea constantei de echilibru, în termenii fracţiilor molare, a reacţiei de oxidare a dioxidului de sulf.

R. $K_x = 4,54$

4. Pentru oxidarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf, într-un reactor se introduce un amestec gazos care conţine 18,2% dioxid de sulf, 21,5% trioxid de sulf şi 60,3% azot (% de volum), la 450°C şi 1,01 atm. Amestecul gazos care iese din reactor conţine 15,8 % trioxid de sulf (% de volum). Se cere:
a) procentul de dioxid de sulf transformat în trioxid de sulf;

b) procentul de oxigen transformat în trioxid de sulf.

R. a) $\%SO_{2(transformat)} = 80,45\%$;
b) $\%O_{2(transformat)} = 34,05\%$.

5. La 1000 K, valoarea constantei de echilibru a reacţiei:

$$4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 2Cl_2$$

este $K_C = 5,74$ L/mol.
a) În ce raport molar trebuie amestecate acidul clorhidric şi oxigenul pentru ca la starea de echilibru toate substanţele să aibă aceeaşi concentraţie ?
b) Care va fi presiunea totală în sistem, la echilibru ?

R. a) $HCl : O_2 = 2 : 1$ (raport molar);
b) p = 57,14 atm

6. Pentru reacţia de obţinere a fosgenului:

$$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$$

constanta de echilibru are valoarea $K_P = 24$ atm^{-1}, la 127°C şi 1 atm. Dacă amestecul iniţial conţine 3 moli monoxid de carbon şi 3 moli clor, sunt adevărate afirmaţiile:
a) $K_x = 24$;
b) $K_c = 24$ mol/L;
c) clorul rămâne netransformat în proporţie de 60%;

d) la temperatură şi volum constante, presiunea la echilibru este de 1,(6)ori mai mică decât presiunea iniţială.

Rezolvare:

	CO	+	Cl_2	$\rightleftharpoons$	$COCl_2$	
I.	3moli		3moli		-	
E.	3-x moli		3-x moli		x moli	ν_e=(6-x)moli

$$K_p=\frac{p_{COCl_2}}{p_{CO}\cdot p_{Cl_2}}\Rightarrow 24=\frac{\frac{x}{6-x}\cdot p}{\frac{3-x}{6-x}\cdot p\cdot\frac{3-x}{6-x}\cdot p}\Rightarrow x=2,4moli$$

a) $K_b=K_x\cdot p^{\Delta n}$; p=1atm$\Rightarrow K_x$= 24. Afirmaţia a) este adevărată.

b) $K_c=K_p\cdot(RT)^{-\Delta n}$; $\Delta n=-1\Rightarrow K_c=K_p\cdot(RT)\Rightarrow K_c=787,2\ (mol/L)^{-1}$

Afirmaţia b) este falsă.

c) $\%Cl_{2(netransformat)}=\frac{3-x}{3}\cdot 100=20\%$ Afirmaţia c) este falsă.

d) $\frac{p_i}{p_e}=\frac{\nu_i}{\nu_e}\Rightarrow\frac{p_i}{p_e}=\frac{6}{6-x}=1,(6)$ Afirmaţia d) este adevărată.

7. Se consideră reacţia de descompunere a dioxidului de azot la o anumită temperatură într-un volum V. Concentraţiile la echilibru sunt: [NO]=0,12moli/l $[O_2]$=0,06 moli/l şi $[NO_2]$=0,02moli/l. Să se calculeze constanta de echilibru a reacţiei.

R. K_c= 2,16.

8. La 1 atm şi 1000 K din amestecul iniţial care conţine 1 mol dioxid de sulf şi 0,6 moli oxigen, la atingerea echilibrului se formează 0,22 moli trioxid de sulf. Determinaţi K_p pentru reacţia :

$$2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

R. K_p= 0,2419 atm^{-1}

9. Un amestec care conţine 6% dioxid de sulf şi 12% oxigen aflat la t= 530°C şi p = 1atm este adus în condiţii de reacţie. La echilibru

randamentul de transformare a dioxidului de sulf fiind de 90%, să se determine K_p pentru reacţia de oxidare a dioxidului de sulf la trioxid de sulf.

R. K_p= 29,5 atm.

10. Un amestec iniţial care conţine hidrogen şi azot în raport molar 3:1, este folosit pentru obţinerea amoniacului . Ştiind că la echilibru amestecul gazos rezultat conţine 15,3% amoniac (% de volum), la 200°C şi 1 atm, se cere :

a) constanta de echilibru K_p, la 200°C şi 1 atm;

b) randamentul reacţiei;

c) raportul dintre presiunea iniţială şi presiunea la echilibru (V,T=ct);

$$N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

R. a) K_p=0,4265atm^{-2}; b) η=26,53%; c) p_i/p_e= 1,1529.

11. La presiunea de 5 atm şi temperatura de 340K gradul de disociere al tetraoxidului de azot este 21%. Se cere:

1. constanta de echilibru exprimată în atmosfere şi kN/m^2 pentru reacţia de disociere a tetraoxidului de azot;
2. volumul ocupat de 1 kmol amestec gazos la echilibru;
3. constanta de echilibru exprimată în $kmol/m^3$ pentru reacţia:

$$NO_{2(g)}\rightleftharpoons\frac{1}{2}N_2O_{4(g)}.$$

R. a) K_p= 0,923 atm; 93,52kN/m^2;
b)V = 6,746m^3;
c) $K_c'=5,501\ (kmol/m^3)^{\frac{1}{2}}$

12. Într-un recipient se află un amestec de amoniac şi aer, care conţine 10% amoniac (% de volum). La 900K şi 1atm, după reacţie procentul de monoxid de azot din amestecul gazos este de 7,845%. Ecuaţia reacţiei chimice este:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightleftharpoons 4NO + 6H_2O$$

Se cere:
a) K_p , K_c;
b) Procentul de amoniac transformat;
c) Presiunea inițială din recipient.
(Aerul conține 20% O_2- % de volum).

R. a) K_p=228,7 atm, K_c=3,098 mol/L;
b) $\%NH_3$(transformat)=80%; c) p_i=1,02atm.

13. La 200^{0}C constanta de echilibru K_p a reacției în fază gazoasă:

$$A \rightleftharpoons B + C$$

este K_p = 0,683.
Să se calculeze gradul de disociere al substanței A la 200^{0}C și 1 atm.

R. α=0,637 =63,7%.

14. O substanță A disociază în faza gazoasă conform reacției:

$$A \rightleftharpoons B + C$$

Să se determine gradul de disociere a substanței A în funcție de presiunea de lucru P și constanta de echilibru K_p.

R. $\alpha = K_p / K_p + P$.

15. Într-un vas închis cu volumul de 2L, se introduc 0,08 moli monoxid de azot la temperatura de 2000°C. Cunoscând valoarea constantei de echilibru, K_c=60, a reacției de descompunere a monoxidului de azot să se determine concentrațiile substanțelor la echilibru.

R. [NO]=0,0212 moli/L;
$[N_2]=[O_2]$=0,0198 moli/L.

16. Dioxidul de carbon disociază la temperaturi ridicate după ecuația:

$$2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2.$$

Gradul de disociere termică la 1954^{0}C și 1 atm fiind α=13,2%, să se calculeze compoziția amestecului gazos la echilibru, în procente de volum și de masă.

R. $\%CO_2$=81,42% , %CO=12,38%,
$\%O_2$=6,19% (% de volum);
$\%CO_2$=86,8% , %CO=8,4%,
$\%O_2$=4,8% (% de masă).

17. Să se calculeze gradul de disociere termică a iodului molecular:

$$I_2 \rightleftharpoons 2I$$

la 1300K și 1 atm, dacă masa moleculară medie a gazului în aceste condiții este 212.

R. α = 0,1981=19,81%

18. Într-un cilindru metalic cu piston, se găsesc 0,91 litri de hidrogen molecular în condiții normale. Se încălzește cilindrul sub presiune constantă la temperatura de 3000°C până la stabilirea echilibrului. Volumul ocupat de gaz devine V=12,516 litri. Să se determine gradul de disociere al hidrogenului molecular la t=3000°C. (Se neglijează dilatarea vasului).

R. α = 0,157

19. Pentru reacția de disociere a iodului conform ecuației:

$$I_{2(g)} \rightleftharpoons 2I_{(g)}$$

la temperatura de 1800K și presiunea de 1 atm, constanta de echilibru este K=12,87 atm.
Se cere:

1. constanta de echilibru exprimată în torr;
2. gradul de disociere al iodului pentru condiţiile date;
3. compoziţia la echilibru exprimată în procente volumetrice.

R. a) K_p= 9781,2 torr;b) α = 0,8734;c) 93,24%I, 6,76%I_2.

20. Prin descompunerea unui mol de pentaclorură de fosfor într-un vas închis cu volumul de 8L s-au obţinut 0,8 moli clor. Să se calculeze valoarea constantei de echilibru.

R. K_c= 0,4.

21. Într-un balon cu volumul de 0,5 L se încălzesc la temperatura de 1000°C şi presiunea de 1,2 atm, $4\cdot10^{-3}$ moli iod. Ştiind că gradul de disociere a iodului este α=0,18, să se determine K_c şi K_p pentru reacţia de descompunere a iodului în atomi.

R. K_c= 0,033 K_p= 0,16 atm.

22. Pentaclorura de fosfor disociază conform ecuaţiei:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Gradul de disociere, α, al pentaclorurii de fosfor la 8 atm şi temperatura T_1 este α_1= 0,2.

Se cere:

a) constanta de echilibru K_p la temperatura T_1;

b) gradul de disociere, α_1 , la temperatura T_1 , dacă sistemului i se aplică o presiune de 33 atm. Explicaţi modificarea gradului de disociere cu creşterea presiunii.

R. a) K_p= 0,333 atm; b) $K_p = \alpha_1^2 P(1+\alpha_1^2)$,

1- $\alpha_1 \cong 1$; $\alpha_1 = (K_p/P)^{1/2} = 0,1 = 10\%$

23. Pentru reacţia de disociere a pentaclorurii de fosfor se cunoaşte constanta de echilibru K= 32,018 kN/m^2 la temperatura de 200°C şi p = 1 atm. Să se calculeze gradul de disociere pentru condiţiile date, exprimat în procente molare.

R. α= 49%

24. La 1000K constanta de echilibru a reacţiei:

$$A(g) + 1/2B(g) \rightleftharpoons C(g).$$

este K_p= 25 $atm^{-1/2}$. Să se calculeze constanta K_p pentru reacţia:

$$2C(g) \rightleftharpoons 2A(g) + B(g)$$

R. $K_p = 1,6\cdot10^{-3}$ atm

25. Se consideră reacţia de disociere în fază gazoasă (comportarea gazelor se consideră ideală):

$$A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)} + \frac{1}{2} C_{(g)}.$$

a) să se exprime constanta de echilibru în termenii presiunilor parţiale în funcţie de gradul de disociere.

b) dacă substanţa A este apa în stare gazoasă, să se calculeze gradul de disociere al apei la temperatura de 3000K şi presiunea de 1 atm, cunoscând că pentru condiţiile date, constanta de echilibru a reacţiei inverse K_p'= 22,5$atm^{-1/2}$.

R. a) $K_p = \dfrac{\alpha^{1,5}\sqrt{p}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{\frac{1}{2}}}$; b) α = 0,146.

26. La temperatura de 800K se cunosc constantele de echilibru K_p pentru reacţiile :

$$2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g). \qquad K_{p_1} = 9\ atm^{-1}$$

$$D(g) + C(g) \rightleftharpoons E(g) + A(g). \qquad K_{p_2} = 5$$

Să se calculeze , la 800K , constanta de echilibru K_p pentru reacţia :

$$D(g) + 1/2B(g) \rightleftharpoons E(g)$$

R. $K_p = K_{p1}^{1/2} \cdot K_{p2}$ = 15 $atm^{-1/2}$

27. 0,1 moli dioxid de sulf şi 0,1 moli trioxid de sulf sunt amestecaţi într-un vas de 2 litri. La stabilirea echilibrului:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

presiunea în vas este 2,78 atm la 27°C.Se cer:

a) constantele de echilibru K_p, K_c şi K_x;

b) valoarea gradului de disociere al trioxidului de sulf, dacă vasul de reacţie conţine iniţial numai 0,1 moli trioxid de sulf, iar presiunea la echilibru este 1,65 atm la 300K.

Rezolvare:

a) Considerăm reacţia de disociere a trioxidului de sulf:

	$2SO_3$	$\rightleftharpoons$	$2SO_2$	+	O_2
I.	0,1 moli		0,1 moli		-
E	0,1-2x moli		0,1+2x moli		xmoli

$$\nu_e = 0{,}2+x = \frac{pV}{RT}$$

$$0{,}2 + x = 0{,}226 \Rightarrow x = 0{,}026 \text{ moli}$$

$$K_p' = \frac{p_{SO_2}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{SO_3}^2} \Rightarrow K_p = 3{,}2 \text{ atm}$$

Pentru echilibrul: $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$

$$K_p = \frac{1}{K_p'} = 0{,}312 \text{ atm}^{-1}$$

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n} \Rightarrow K_c = 0{,}312 \cdot RT = 7{,}6752 (mol/L)^{-1}$$

$$K_x = K_p \cdot p^{-\Delta n} \Rightarrow K_x = 0{,}312 \cdot p = 0{,}8673$$

b)

	$2SO_3$	$\rightleftharpoons$	$2SO_2$	+	O_2
I.	0,1 moli		-		-
E.	0,1(1-x)moli		0,1x moli		0,05x moli

$$\nu_e = 0{,}1+0{,}05x = \frac{pV}{RT}$$

$$0{,}1+0{,}05x = 0{,}135 \Rightarrow 0{,}05x = 0{,}035 \Rightarrow x = 0{,}7$$

28. Într-un vas al cărui volum este 10 L, se găsesc 0,4 moli substanţă AB_2. Prin introducerea catalizatorului se porneşte reacţia:

$$AB_2 \rightleftharpoons A+2B.$$

La echilibru presiunea este 1,2 atm şi temperatura 300K.

Se cer:

a) constantele de echilibru K_p şi K_c;b) gradul de disociere al compusului AB_2.

Rezolvare:

	AB_2	$\rightleftharpoons$	A	+	2B
I.	0,4 moli		-		-
E.	0,4 – x moli		x moli		2x moli

$$\nu_e = 0{,}1+0{,}05x = \frac{pV}{RT}$$

$$0{,}4 + 2x = 0{,}4878 \Rightarrow x = 0{,}0439 \text{ moli}$$

$$K_p = \frac{P_A \cdot P_B^2}{P_{AB_2}} \Rightarrow K_p = 5{,}75 \cdot 10^{-3} atm^2$$

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n} \Rightarrow K_c = K_p \cdot (RT)^{-2} \Leftrightarrow K_c = K_p / (RT)^2$$

$$K_c = 9{,}5 \cdot 10^{-6} (mol/L)^2$$

$$\alpha = \frac{x}{0{,}4} \Rightarrow \alpha = \frac{0{,}0439}{0{,}4} = 0{,}10975 = 10{,}975\%$$

29. La 390°C şi 1 atm, 0,0157 moli dioxid de azot ocupă volumul de 1L, deoarece dioxidul de azot disociază parţial în monoxid de azot şi oxigen. Să se determine constantele de echilibru K_p şi K_c pentru reacţia:

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$

considerând amestecul de gaze ideal.

Rezolvare:

Considerăm reacția de disociere a dioxidului de azot:

$$2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$$

I. 0,0157 moli

E. 0,0157 - 2x moli 2x moli x moli

$$\nu_e = 0,1+0,05x = \frac{pV}{RT}$$

$$0,0157+x = 0,0184 \Rightarrow x = 0,0027 moli$$

$$K_p' = \frac{p_{NO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{NO_2}^2} \Rightarrow K_p' = 0,04033 atm$$

Pentru echilibrul:

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$

$$K_p = \frac{1}{K_p'} = 24,795 atm^{-1}$$

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n} \Rightarrow K_c = 24,795 \cdot 0,082 \cdot 663 = 1348 (mol/L)^{-1}$$

30. Într-un vas cu volumul de 2 litri are loc reacția:

$$4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$$

La echilibru raportul molar dintre participanții la reacție este:
$HCl : O_2 : Cl_2 : H_2O = 1 : 1 : 2 : 2$.
Se cere:
a) raportul molar inițial $HCl : O_2$;
b) randamentul de transformare al acidului clorhidric.

Rezolvare:

a) $4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$

I. a moli b moli

E. a-4x moli b – x moli 2x moli 2x moli

$$\frac{\nu_{HCl}}{\nu_{Cl_2}} = \frac{1}{2} \Leftrightarrow \frac{a-4x}{2x} = \frac{1}{2} \Rightarrow a = 5x \text{ moli}$$

$$\frac{\nu_{O_2}}{\nu_{Cl_2}} = \frac{1}{2} \Leftrightarrow \frac{b-x}{2x} = \frac{1}{2} \Rightarrow b = 2x \text{ moli}$$

Raportul molar inițial $HCl : O_2 = a : b = 5x : 2x = 5 : 2$.

b) $\eta = \frac{4x}{a} \cdot 100 = \frac{4x}{5x} \cdot 100 = 80\%$.

IV.3 Factorii care influențează echilibrul chimic

1. Se consideră următoarele reacții :

(1) $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g) + D(g)$ $\Delta H_1 < 0$

(2) $E(g) + B(g) \rightleftharpoons D(g)$ $\Delta H_2 > 0$

Care dintre afirmațiile următoare sunt adevărate ?
a) scăderea concentrației lui B favorizeaza desfășurarea în sens direct a reacțiilor 1și 2 ,
b) scăderea concentrației lui D favorizează desfășurarea în sens direct a reacțiilor 1și 2 ,
c) scăderea temperaturii favorizează desfășurarea în sens direct a reacției 2;

d) scăderea presiunii favorizează desfăşurarea în sens direct a reacţiei 1 ;

e) creşterea temperaturii facvorizează desfăşurarea în sens direct a reacţiei 2 şi în sens invers a reacţiei 1 ;

f) micşorarea volumului vasului de reacţie favorizează desfăşurarea reacţiei 2 în sens direct;

g) mărirea volumului vasului de reacţie favorizează desfăşurarea reacţiei 1 în sens direct .

R. b , d , e , f , g .

2. Se consideră următoarele reacţii în care a fost atins echilibrul:

1. $COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$
2. $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO + \Delta H$ kcal
3. $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$
4. $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O_{(g)}$

Să se arate cum se deplasează echilibrul, dacă: în (1) creşte concentraţia monoxidului de carbon, în (2) scade temperatura, în (3) scade presiunea, în (4) scade concentraţia hidrogenului

3. Fie reacţia :

$$3A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g) \quad \Delta H>0.$$

Cum se va deplasa echilibrul reacţiei dacă :

a) se introduce produs de reacţie C;
b) se introduce reactant B;
c) se măreşte temperatura;
d) se micşorează presiunea;
e) se elimină continuu din sistem produs de reacţie C;
f) se micşorează volumul vasului.

R. a) spre stânga; b) spre dreapta ; c) spre dreapta; d) spre stânga; e) spre dreapta; f) spre dreapta;

4. La 27^0C şi 1 atm tetraoxidul de azot se descompune în dioxid de azot în proporţie de 40% . Ştiind că procesul este endoterm , se cere :

a) sensul în care se deplasează echilibrul reacţiei:

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

atunci când: 1. temperatura scade;
2. presiunea creşte;

b) să se calculeze K_p, considerând că iniţial în sistem a fost 1 mol de tetraoxid de azot;

c) să se scrie relaţia dintre K_p şi K_c , apoi să se calculeze K_c .

R. a) 1. spre stânga ; 2. spre stânga.
b) K_p=0,7619 atm
c) $K_c=K_p/(RT)$; $K_c=3,097\cdot10^{-2}$mol/L

5. La deschiderea unei sticle de apă carbogazoasă se observă o puternică efervescenţă. Cum se explică acest fenomen?

6. Constanta de echilibrul a reacţiei:

$$A + B \rightleftharpoons D$$

este K_c=1.

Concentraţia iniţială a substanţei [A]=[B]= 1 mol/L. De câte ori creşte concentraţia la echilibru a substanţei D, dacă concentraţia iniţială a reactantului B creşte la 4 moli/L?

R. de două ori.

7. Se consideră reacţiile :

a) $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 + Q$
b) $SO_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons SO_3 \quad \Delta H>0$
c) $CO + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO_2 \quad \Delta H<0$

1) Care dintre echilibre se deplasează spre dreapta la scăderea temperaturii ?

2) Care dintre echilibre se deplasează spre stânga la creşterea presiunii?

R. 1) a , c ; 2) nici unul.

8. Ce efect va avea ridicarea presiunii asupra următoarelor echilibre:

1. $H_2S_{(g)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons COS_{(g)} + H_2O_{(g)}$
2. $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$
3. $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$
4. $SO_{2(g)} + {}^1/_2O_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{3(g)}$

9. Ce efect are creşterea presiunii asupra următoarelor echilibre :

a) $NO + 1/2O_2 \rightleftharpoons NO_2$
b) $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2\,(g)$
c) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$
d) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

R. echilibrul se deplasează : a) spre dreapta ;
b) nu influenţează; c)spre stânga ; d) spre dreapta.

10. Se consideră reacţia :

$$A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) \quad \Delta H < 0.$$

Randamentul acestei reacţii poate fi mărit prin :

a) mărirea presiunii;
b) creşterea temperaturii;
d) eliminarea produsului de reacţie C pe măsură ce se formează;
e) folosirea de catalizatori;
f) mărirea concentraţiei lui A .

R. a , c , e .

IV.4 Echilibre protolitice în soluţii de acizi, baze şi săruri

IV.4.1 Acizi. pH, K_a. Calculul pH - ului în soluţii de acizi

1. Care dintre următoarele concentraţii în ioni de hidroniu corespunde unei soluţii acide?

a) $[H_3O^+] = 4 \cdot 10^{-5}\ mol/L$; b) $[H_3O^+] = 10^{-7}\ mol/L$;
c) $[H_3O^+] = 9 \cdot 10^{-7}\ mol/L$; d) $[H_3O^+] = 3 \cdot 10^{-8}\ mol/L$;
e) $[H_3O^+] = 0{,}2 \cdot 10^{-7}\ mol/L$; f) $[H_3O^+] = 10^{-10}\ mol/L$;
g) $[H_3O^+] = 10^{-1}\ mol/L$.

R. a, c, g.

2. Care este concentraţia ionilor hidroniu într-o soluţie neutră din punct de vedere acido-bazic la 25°C. Dar la 50°C? Se dau:

$K_{H_2O}(25^0C) = 10^{-14}(mol/L)^2$;

$K_{H_2O}(50^0C) = 5{,}474 \cdot 10^{-14}(mol/L)^2$.

R. $t = 25^0C, [H_3O^+] = 10^{-7}\ mol/L$;
$t = 50^0C, [H_3O^+] = 2{,}34 \cdot 10^{-7}\ mol/L$.

3. În exerciţiul precedent stabiliţi care este valoarea pH-ului pentru o soluţie neutră la 25°C şi respectiv la 50°C.

R. $t = 25^0C, pH = 7$; $t = 50^0C, pH = 6{,}63$

4. Se prepară o soluție de acid clorhidric astfel: 20 mL soluție acid clorhidric de concentrație 20% ($\rho = 1{,}1\,g/cm^3$) se adaugă peste 180 mL apă distilată. Soluția astfel obținută se diluează apoi cu încă 100 mL apă.

Se cere:

a) $[H_3O^+]$ și pH-ul soluției preparate;

b) $[H_3O^+]$ și pH-ul soluției după diluare.

R. a) $[H_3O^+] = 0{,}602\,mol/L;\ pH = 0{,}22$

b) $[H_3O^+] = 0{,}401\,mol/L;\ pH = 0{,}39$

5. Care este pH-ul unei soluții obținute prin amestecarea a 200 mL soluție acid tare cu $pH = 3$ cu 100 mL apă?

Rezolvare:

pH=3$\Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3}$; V_S=0,2L; v=$0{,}2 \cdot 10^{-3}$ moli H_3O^+.

$V_{S'}$=0,2 + 0,1=0,3L

$$[H_3O^+]_f = \frac{\nu}{V_s'} = \frac{0{,}2 \cdot 10^{-3}}{0{,}3} = 6{,}(6) \cdot 10^{-4}\ mol/L$$

pH=-lg$[H_3O^+] \Rightarrow$ pH=3,17.

6. Să se calculeze volumul dintr-o soluție de acid azotic 10^{-1}M ce trebuie adăugat la 200 mL apă pentru a schimba pH-ul de la 6 la 3,3.

R. $V_s = 1{,}003 mL$

7. Câți cm^3 dintr-o soluție de acid sulfuric 3M sunt necesari pentru a prepara 1500 cm^3 soluție acid sulfuric cu $pH = 2{,}4$?

R. $V_s = 1 cm^3$

8. Să se calculeze pH-ul unei soluții de acid sulfuric de concentrație:

a) 10^{-1}M; b) 10^{-4}M. Se dă $K_{a_2} = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$.

Rezolvare:

a) Acidul sulfuric este un acid tare în prima treaptă de ionizare și un acid slab în cea de-a douaa treaptă de ionizare. În cazul soluției de acid sulfuric de concentrație $C_M \geq 10^{-3}$M, acidul sulfuric se comportă ca un amestec de acid tare și acid slab. Fie un amestec de acid tare HX de concentrație molară C_1 și acid slab HA de concentrație molară C_2.

$HX + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^-$

$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$

$$[H_3O^+] = [X^-] + [A^-] + [HO^-] \quad (1)$$

$[H_3O^+]$-se poate neglija deoarece soluția e acidă și deci

$[HO^-] \ll 10^{-7}$mol/L

$$[H_3O^+] = [X^-] + [A^-] \quad (2)$$

HX - acid tare $\Rightarrow [X^-] = C_1 \quad (3)$

HA – acid slab $\Rightarrow [HA] = C_2 - [A^-]$

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{C_2 - [A^-]} \Rightarrow [A^-] = \frac{K_a \cdot C_2}{K_a + [H_3O^+]} \quad (4)$$

Ținând cont de relațiile (3) și (4) în relația (2) obținem:

$$[H_3O^+] = C_1 + \frac{K_a C_2}{K_a + [H_3O^+]} \Rightarrow \quad (5)$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 + (K_a - C_1) \cdot [H_3O^+] - K_a(C_1 + C_2) = 0$$

În cazul soluției de acid sulfuric $C_1 = C_2 = C$ relația (5) devine:

$$[H_3O^+]^2 + (K_a - C)\cdot[H_3O^+] - 2K_aC = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{C - K_a}{2} + \sqrt{\frac{(K_a - C)^2}{4} + 2K_aC}$$

$$[H_3O^+] = 1{,}1052 \cdot 10^{-1}\ mol/L$$

$$pH = -\lg[H_3O^+] \Rightarrow pH = 0{,}95$$

b) $C_M = 10^{-4}$M

În acest caz soluția este diluată și concentrația ionilor hidroniu tinde spre valoarea limită 2C.

$$[H_3O^+] = 2C = 2 \cdot 10^{-4} \Rightarrow pH = 3{,}7$$

9. Să se calculeze pH-ul soluției de acid clorhidric de concentrație:

a)10^{-1}M; b) 10^{-4}M; c) 10^{-6}M; d) 10^{-7}M; e) 10^{-8}M; f) 10^{-11}M.

R. a) $pH = 1$; b) $pH = 4$; c) $pH = 5{,}95$;

d) $pH = 6{,}69$; e) $pH = 6{,}96$; f) $pH = 7$.

10. Să se determine concentrația ionilor hidroniu și pH-ul unei soluții de acid acetic de concentrație: a) 10^{-1}M; b) 10^{-4}M; $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$.

R. a) $pH = 2{,}85$; b) $pH = 4{,}44$

11. Constanta de aciditate a acidului acetic este $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$. Să se calculeze gradul de ionizare a acidului pentru cazul în care soluția are concentrația: a) 10^{-1}M; b) 10^{-5}M. Ce observați?

Rezolvare:

$CH_3\text{-}COOH(l) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + CH_3\text{-}COO^-(aq)$

a) $C = 10^{-1}$M

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha = 0{,}014 = 1{,}4\%$$

b) $C = 10^{-5}$M

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha^2 C + K_a\alpha - K_a = 0$$

$$\alpha = 0{,}732 = 73{,}2\%$$

Se observă că gradul de ionizare crește cu diluția.

12. pH-ul unei soluții de acid monobazic slab de concentrație 3% ($\rho = 1{,}0049\ g/cm^3$) este 1,97. Ce volum de apă trebuie adăugat peste 100 mL soluție astfel încât gradul de ionizare să se dubleze. Masa molară a acidului este $M = 46$ $\left([H^+] \approx \sqrt{K_a \cdot C}\right)$.

R. $V_{H_2O} = 314{,}55mL$

13. Se diluează o soluție de acid slab monobazic cu $pH = 2{,}15$ la un volum de zece ori mai mare. De câte ori crește gradul de disociere al acidului? Se dă $K_a = 1{,}74 \cdot 10^{-4}$.

Rezolvare:

$$pH = 2{,}15 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-2{,}15} = 7{,}079 \cdot 10^{-3}$$

$$\left.\begin{aligned} K_a &= \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} \\ [H_3O^+] &= \alpha \cdot C \end{aligned}\right| \Rightarrow K_a = \frac{\alpha \cdot [H_3O^+]}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha = 0{,}02399$$

$$C = \frac{[H_3O^+]}{\alpha} = 0{,}295\ mol/L$$

Volumul soluției crește de 10 ori, deci concentrația soluției scade de 10 ori.

$$C' = \frac{C}{10} = 0{,}0295\, mol/L$$

$$K_a = \frac{\alpha_1^2 \cdot C'}{1-\alpha_1} \Rightarrow \alpha_1^2 \cdot C' + K_a \cdot \alpha_1 - K_a = 0$$

$$\alpha_1 = 0{,}0739$$

$$\frac{\alpha_1}{\alpha} = \frac{0{,}0739}{0{,}02399} = 3{,}08$$

Gradul de disociere creşte de 3,08 ori.

14. Într-un pahar se găsesc 100 mL soluţie acid acetic care conţine 0,06 g acid acetic pur cu grad de disociere $\alpha = 1{,}2\%$. În alt pahar se găsesc 500 mL soluţie 10^{-3}M de acid acetic cu grad de disociere 12%. Să se calculeze pH-ul celor două soluţii. Ce observaţi?

R. $[H^+] = 1{,}2 \cdot 10^{-4}\, mol/L \Rightarrow pH = 3{,}92$;
$[H^+]_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-4}\, mol/L \Rightarrow pH = 3{,}92$

15. Cunoscând că o soluţie a unui acid slab monobazic are concentraţia 0,01M şi gradul de disociere al acidului 0,02%, să se determine constanta de aciditate a acidului slab respectiv.

R. $K_a = 4 \cdot 10^{-10}$

16. Într-o soluţie de acid HA de concentraţie necunoscută, gradul de ionizare al acidului este 0,9, iar concentraţia ionilor A^- este 1,5 mol/L. Să se determine concentraţia molară a soluţiei.

R. $C_M = 1{,}66M$

17. Într-o soluţie de acid cianhidric se cunosc concentraţiile la echilibru:

$[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-6}\, mol/L$, $[NC^-] = 2 \cdot 10^{-6}\, mol/L$ şi
$[HCN] = 9{,}998 \cdot 10^{-3}\, mol/L$.

Se cere:

a) constanta de aciditate a acidului cianhidric;

b) concentraţia molară a soluţiei.

R. $K_a = 4 \cdot 10^{-10}$; $C_M = 10^{-2} M$

18. Să se calculeze concentraţia speciilor existente la echilibru într-o soluţie de acid fluorhidric de concentraţie 0,1M. Constanta de aciditate a acidului fluorhidric este $K_a = 6{,}9 \cdot 10^{-4}$.

R. $[H_3O^+] = 8{,}3 \cdot 10^{-3}\, mol/L$
$[F^-] = 8{,}3 \cdot 10^{-3}\, mol/L$
$[HF] = 9{,}17 \cdot 10^{-2}\, mol/L$.

19. O soluţie de acid sulfuric are $pH = 4{,}69$. Care este concentraţia soluţiei?

R. $C_M = 10^{-5} M$

20. O soluţie de H_2SO_4 are $pH = 0{,}7$. Care este concentraţia soluţiei? Se cunoaşte $K_{a_2} = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$.

R. $C_M = 2 \cdot 10^{-1} M$

21. Apa distilată lăsată în contact cu aerul conţine $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ moli de dioxid de carbon la litru. Să se determine pH-ul apei în aceste condiţii. Se cunosc constantele de aciditate ale acidului carbonic: $K_{a_1} = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$, $K_{a_2} = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$

R. $pH = 5,63$

22. Să se calculeze pH-ul unei soluții saturate de hidrogen sulfurat în apă. Concentrația soluției este 0,1M iar constantele de aciditate ale hidrogenului sulfurat sunt: $K_{a_1} = 10^{-7}$, $K_{a_2} = 10^{-15}$.

R. $pH = 4$

23. Care este pH-ul unei soluții de acid fosforic de concentrație 0,1M? Constantele de aciditate ale acidului fosforic sunt:

$K_{a_1} = 7,52 \cdot 10^{-3}$, $K_{a_2} = 6,23 \cdot 10^{-8}$, $K_{a_3} = 1,3 \cdot 10^{-12}$ ss

R. $pH = 1,55$

24. Se amestecă 200 *mL* soluție de acid clorhidric 0,01M cu 300 *mL* soluție de acid azotic 0,02M. Care este pH-ul soluție obținute?

R. $pH = 1,79$

25. Se amestecă 300 *mL* soluție acid clorhidric 0,1M cu 100 cm^3 soluție de acid acetic 0,1M ($K_a = 2 \cdot 10^{-5}$). Care este pH-ul soluției obținute?

Rezolvare:

Acidul clorhidric este un acid tare, practic complet ionizat în soluție apoasă. În soluția finală există un exces de ioni de hidroniu și practic echilibrul de ionizare al acidului acetic este retrocedat. Deci ținem seama numai de ionii hidroniu proveniți de la acidul clorhidric.

$$\nu = C_M \cdot V_S \Rightarrow \nu = 0,1 \cdot 0,3 = 0,03 moli\ H_3O^+$$

$$C_M = \frac{\nu}{V_S} \Rightarrow [H_3O^+]_f = \frac{0,03}{0,4} = 0,075 mol/L$$

$$pH = -\lg[H_3O^+] \Rightarrow pH = 1,12$$

26. Se amestecă 100 mL soluție de acid acetic ($K_a = 2 \cdot 10^{-5}$) cu 300 mL soluție de acid cianhidric ($K_a = 4 \cdot 10^{-10}$), ambele soluții având aceeași concentrație molară: $C_M = 0,1M$.
Să se determine pH-ul soluției obținute.
Dacă după amestecare se completează amestecul cu apă distilată până la 2 L, care va fi pH-ul în acest caz?

Rezolvare:

a) $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$

$[H_3O^+] = 1,414 \cdot 10^{-3} mol/L \Rightarrow \nu_1 = 1,414 \cdot 10^{-4} moli H_3O^+$

- Acidul cianhidric este mult mai slab decât acidul acetic și în prezența ionilor hidroniu proveniți din acidul acetic, echilibrul de ionizare a acidului cianhidric este retrocedat.

$$[H_3O^+] = \frac{\nu_1}{V_{S_f}} = 3,535 \cdot 10^{-4} mol/L \Rightarrow pH = 3,45$$

b) Și în acest caz nu ținem cont de ionii hidroniu proveniți de la acidul
cianhidric, echilibrul de ionizare a acestuia fiind retrocedat.

$$[H_3O^+] = \frac{\nu_1}{2} = 7,07 \cdot 10^{-5} mol/L \Rightarrow pH = 4,15$$

IV.4.2 Baze. pOH. K_b. Calculul pH-ului în soluții de baze

1. Care dintre următoarele concentrații în ioni hidroxil corespund unei soluții bazice?

a) $[HO^-]=10^{-2}\ mol/L$; b) $[HO^-]=10^{-8}\ mol/L$;

c) $[HO^-]=10^{-6}\ mol/L$; d) $[HO^-]=10^{-7}\ mol/L$;

e) $[HO^-]=3\cdot10^{-7}\ mol/L$; f) $[HO^-]=0,2\cdot10^{-11}\ mol/L$.

R. a, c, e

2. Care dintre următoarele concentrații în ioni hidroniu corespund unei soluții bazice?

a) $[H_3O^+]=2\cdot10^{-7}\ mol/L$; b) $[H_3O^+]=0,4\cdot10^{-7}\ mol/L$;

c) $[H_3O^+]=10^{-5}\ mol/L$; d) $[H_3O^+]=10^{-9}\ mol/L$;

e) $[H_3O^+]=10^{-7}\ mol/L$; f) $[H_3O^+]=10^{-11}\ mol/L$.

R. b, d, f

3. O soluție a unei baze tari are pH-ul egal cu 11. Care este concentrația ionilor hidroxil?

R. $[HO^-]=10^{-3}\ mol/L$

4. Determinați pH-ul unei soluții de hidroxid de bariu de concentrație:

a) $0,1M$ b) $10^{-4}M$ c) $10^{-6}M$

d) $10^{-7}M$ e) $10^{-8}M$ f) $10^{-11}M$

R. a) $pH=13$; b) $pH=9$; c) $pH=8$

d) $pH=7,2$; e) $pH=7,03$; f) $pH=7$

5. Să se calculeze pH-ul unei soluții de hidroxid de potasiu de concentrație $2\cdot10^{-3}M$.

Rezolvare:

$Ba(OH)_2$ este bază tare.

$[HO^-]=2C\Rightarrow[HO^-]=4\cdot10^{-3}\Rightarrow pOH=2,4\Rightarrow pH=11,6$

6. Câți mL soluție de hidroxid de potasiu de concentrație 0,1M sunt necesari pentru a prepara 100 mL soluție cu $pH=11$?

R. $V_s=1mL$ KOH 0,1M

7. Peste 122,5 g soluție de hidroxid de sodiu 20% ($\rho=1,225 g/m^3$) se adaugă 900 mL apă distilată. Care este concentrația ionilor hidroxil în soluția obținută? Care este pH-ul soluției?

R. $[HO^-]=0,6125\ mol/L$; pH = 13,78

8. O soluție de bază slabă monoacidă, cu pH = 12, se diluează la un volum de 20 de ori mai mare și pH-ul scade cu 0,7 unități. Care este constanta de bazicitate a bazei slabe?

Rezolvare:

pH=12 $\Rightarrow$ pOH=2 $\Rightarrow$ $[HO^-]=10^{-2}$ mol/L

$pH_1=11,3 \Rightarrow pOH_1=2,7\Rightarrow [HO^-]_1=2\cdot10^{-3}$ mol/L

$$K_b=\frac{[HO^-]^2}{C-[HO^-]}=\frac{[HO^-]^2}{\frac{C}{20}-[HO^-]_1}\Rightarrow C=0,16\ mol/L$$

$K_b=6,66\cdot10^{-4}$

9. Fie o soluție de amoniac care conține 21,25g amoniac în 250 mL soluție. Cunoscându-se constanta de bazicitate a amoniacului, $K_b=2\cdot10^{-5}$, se cere:

a) pH-ul soluției;

b) pOH-ul soluției.

R. a) $pH = 12$; b) $pOH = 2$.

10. Ionul amoniu este acidul conjugat al amoniacului. Cunoscându-se constanta de aciditate a ionului amoniu, $K_a = 5 \cdot 10^{-10}$, să se afle pH-ul unei soluții de amoniac de concentrație 0,1M.

Rezolvare:

$K_a \, K_b = K_{H_2O} \Rightarrow K_{b\,NH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$

$[HO^-] = \sqrt{K_a C_b} = 1{,}414 \cdot 10^{-3}\ mol/L$

pOH=2,85 ⇒ pH=11,5

11. Ce valoare are constanta de bazicitate a ionului HPO_4^{2-}, dacă se cunosc constantele de aciditate ale acidului fosforic:

$K_{a_1} = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$ $K_{a_2} = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$ $K_{a_3} = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$

R. $K_{b_2} = 1{,}605 \cdot 10^{-7}$

12. Să se determine concentrațiile tuturor speciilor într-o soluție de amoniac de concentrație 0,01M ($K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

R. $[NH_4^+] = 4{,}24 \cdot 10^{-4}\ mol/L$; $[HO^-] = 4{,}24 \cdot 10^{-4}\ mol/L$; $[H_3O^+] = 2{,}35 \cdot 10^{-11}\ mol/L$; $[NH_3] = 9{,}57 \cdot 10^{-3}\ mol/L$.

13. Se amestecă 100 mL soluție de hidroxid de sodiu 0,01M cu 200 mL soluție de hidroxid de sodiu 0,02M. Se cere:
a) pH-ul soluțiilor inițiale;
b) concentrația ionilor hidroxil din soluția finală;
pH-ul soluției finale.

R. a) $pOH = 2$; $pOH = 1{,}69$ b) $[HO^-] = 1{,}66 \cdot 10^{-2}\ mol/L$
c) $pH = 12{,}23$

14. Se amestecă 300 mL soluție de hidroxid de potasiu 0,1M cu 0,1L soluție de amoniac care conține 0,017 g amoniac. Care este pH-ul soluției obținute?

R. $pH = 12{,}9$

15. În 200 mL soluție se găsesc 0,017 g amoniac ($K_b = 2 \cdot 10^{-5}$) și 0,001 moli bază slabă monoacidă ($K_b = 5{,}2 \cdot 10^{-5}$). Se cere:
a) concentrația ionilor hidroxil din soluție;
pH-ul soluției; pOH-ul soluției.
R. a) $[HO^-] = 6 \cdot 10^{-4}\ mol/L$

b) $pH = 10{,}77$; $pOH = 3{,}22$

IV.4.3 Reacția de neutralizare

1. Care dintre următoarele reacții sunt reacții de neutralizare:
a) $CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$
b) $HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$
c) $CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$
d) $CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O$
e) $CuO + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$

R. b, d, e

2. Se amestecă 100 mL soluție de acid clorhidric 0,1M cu 200 mL soluție de KOH de concentrație necunoscută și se obține o soluție cu pH=7. Care este concentrația soluției de hidroxid de potasiu?

R. $C_M = 0{,}05M$

3. Câți mL soluție de acid sulfuric 0,1M și câți mL soluție de hidroxid de sodiu 0,1M sunt necesari pentru a obține 900 mL soluție cu pH = 7?

R. $Vs_{H_2SO_4} = 300mL; Vs_{NaOH} = 600mL$

4. Să se calculeze pH-ul unei soluții obținute din amestecarea a 200 mL soluție de hidroxid de sodiu 0,2M cu 300 mL soluție acid clorhidric de concentrație 0,1M.

R. $pH = 12,3$

5. Să se calculeze pH-ul unei soluții obținute prin neutralizarea unei soluții de acid clorhidric 0,01M cu o soluție de hidroxid de sodiu 0,01M, considerând că:

a) s-a neutralizat 99% din cantitatea inițială de acid;

b) s-a adăugat un exces de 10%, față de cantitatea necesară, de hidroxid de sodiu.

R. a) $pH = 4,29$; b) $pH = 10,67$

6. Se amestecă o soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 10% ($\rho = 1,115 g/cm^3$) cu o soluție de acid azotic de concentrație 1,85M. Ce volum din fiecare soluție este necesar pentru a obține 500 mL soluție cu pH = 11,7?

Rezolvare:

$[H_3O] = 10^{-pH} = 2 \cdot 10^{-12} mol/L \Rightarrow [HO^-] = 5 \cdot 10^{-3} mol/L$

$\gamma = C_M V_s \Rightarrow \gamma = 2,5 \cdot 10^{-3}$ moli HO^- exces.

$C_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot C\% \cdot}{M}$ (ρ-densitatea soluției exprimate în g/cm^3)

$C_{M\,NaOH} = 2,7875$ M

$V_s = V_{s_1} + V_{s_2}$

$\gamma = C_M V_s \Rightarrow \gamma_1 = 2,7875$(moli) NaOH

$\Rightarrow \gamma_2 = 1,85$(moli) HNO_3

$\gamma' = \gamma_1 - \gamma = (2,7875 V_{S1} - 2,5 \cdot 10^{-3})$(moli)NaOH reacționat cu acidul azotic.

$NaOH + HNO_3 = NaNO_3 + H_2O$

$\frac{1molNaOH}{\gamma'} = \frac{1molNaOH}{\gamma_2} \Rightarrow 2,7875\ V_{s_1} - 2,5 \cdot 10^{-3} = 1,85\ V_{s_2}$

$$\begin{cases} 2,7875\ V_{s_1} - 1,85\ V_{s_2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \\ V_{s_1} + V_{s_2} = 0,5 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} V_{s_1} = 0,2L = 200cm^3 \text{ s NaOH} \\ V_{s_2} = 0,3L = 300cm^3 \text{ soluție } HNO_3 \end{cases}$$

7. Soluția obținută prin adăugarea a 10 cm^3 soluție acid sulfuric 1,25M la 90 cm^3 soluție hidroxid de potasiu are pH = 13. Care este concentrația soluției de hidroxid de potasiu?

Rezolvare:

$\nu = C_M V_s \Rightarrow \gamma_1 = 0,125 \cdot 0,01 = 1,25 \cdot 10^{-3}$ moli H_2SO_4

$pH = 12,3 \Rightarrow pOH = 1,7 \Rightarrow [HO^-] = 0,02 mol/L$

$\Rightarrow \nu_2 = 0,02 \cdot 0,1 = 2 \cdot 10^{-3}$ moli KOH exces

$2KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O$

$\frac{2molKOH}{\nu_3} = \frac{1molH_2SO_4}{\nu_1} \Rightarrow \gamma_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ moli KOH reacționat

$\nu_{KOH} = 2 \cdot 10^{-3} + 2,5 \cdot 10^{-3} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ moli

$C_M \frac{\nu}{V_s} = \frac{4,5 \cdot 10^{-3}}{0,09} = 0,05M.$

8. Câți mL dintr-o soluție de acid clorhidric cu pH = 2 și câți mL dintr-o soluție de hidroxid de potasiu cu pH = 12 trebuie să se amestece pentru a obține 100 mL soluție cu pH = 3?

R. $Vs_{HCl} = 55mL; Vs_{KOH} = 45mL$

9. Se tratează 200 mL soluție de hidroxid de sodiu cu pH=12 cu 300 mL soluție de acid azotic cu pH=2. Care este pH-ul soluției obținute?

Rezolvare:

$pH=12 \Rightarrow pOH=2 \Rightarrow [HO^-]=10^{-2}\ mol/L \Rightarrow$

$\Rightarrow \nu_1 = C_M \cdot V_S = 10^{-2} \cdot 0,2 = 2 \cdot 10^{-3}\ moliNaOH$

$pH=2 \Rightarrow [H_3O]=10^{-2}\ mol/L \Rightarrow \nu_2 = 0,03 \cdot 10^{-2} = 3 \cdot 10^{-3}$ moli HNO_3

HNO_3 – e în exces, soluția finală va avea caracter acid.

$\nu_{HNO_3\ (exces)} = 3 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} = 10^{-3}$ moli

$V_s = 0,2 + 0,3 = 0,5L$

$[H_3O^+] = \frac{\nu_{exces}}{V_s} = \frac{10^{-3}}{0,5} = 2 \cdot 10^{-3}\ mol/l$ pH=2,69.

10. Știind că reacțiile de neutralizare ale acizilor tari cu baze tari sunt exoterme, să se indice ce se întâmplă cu produsul ionic al apei la creșterea temperaturii?

R. crește.

IV.4.4 Hidroliza sărurilor

1. Sarea MA este o sare a unui acid slab cu o sare tare. Dacă se cunosc: K_{H_2O} – produsul ionic al apei și K_a – constanta de aciditate a acidului slab, se cere:
a) constanta de hidroliză K_h a sării;
b) în ce condiții hidroliza sării MA este mai avansată;
c) dați două exemple de astfel de hidrolize;
d) caracterul acido-bazic al soluției sării.

Rezolvare:

a) $MA_{(s)} \xrightarrow{H_2O(l)} M^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$

$A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HA_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

$MA_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HA_{(aq)} + M^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

$MA_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HA_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

$K_c = \frac{[HA][HO^-]}{[A^-]}$, $[H_2O] = ct$ $\Big\}$ $K_h = K_C \cdot [H_2O] = \frac{[HA][HO^-]}{[A^-]}$

$K_h = \frac{[HA][HO^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}}$

$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O + A^-$

$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$ $\qquad K_{H_2O} = [H_3O^+][HO^-]$ $\qquad K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$

b) Hidroliza sării e cu atât mai avansată cu cît temperatura este mai mare (K_{H_2O} crește la creșterea temperaturii) și acidul HA e mai slab (cu cât acidul e mai slab constanta de aciditate K_a este mai mică).
c) Soluția sării MA are caracter bazic.

2. Fie BA o sare a unui acid slab (HA) cu o bază slabă (BOH). Dacă se cunosc: K_{H_2O} - produsul ionic al apei, K_a- constanta de aciditate a acidului slab, K_b- constanta de bazicitate a bazei slabe, se cere:
a) constanta de hidroliză K_h a sării;
b) în ce condiții hidroliza sării BA e mai înaintată;
c) în ce condiții soluția sării are caracter acid;
d) dați două exemple de astfel de hidrolize.

R. a) $K_h = K_{H_2O} / (K_a \cdot K_b)$; b) cu cât acidul şi baza sunt mai slabe, respectiv temperatura este mai ridicată, hidroliza e mai avansată;
c) $K_a > K_b$

3. Care dintre următoarele serii conţin numai săruri care prin dizolvare în apă formează soluţii cu caracter bazic?
a) NaCl, Na_2CO_3, K_2S; b) Na_2S, KF, CH_3-COONa;
c) K_2CO_3, K_2S, NH_4Cl; d) $NaHCO_3$, KNO_2, Na_2SO_3;
e) CsI, Cs_2S, $CsNO_2$.

R. b, d.

4. Care dintre următoarele serii conţin numai săruri care prin dizolvarea lor în apă formează soluţii cu caracter acid?
a) Na_2SO_4, NH_4Cl, $AlCl_3$; b) NH_4NO_3, $FeSO_4$, $ZnCl_2$;
c) $MgSO_4$, $NaHCO_3$, NH_4Cl; d) KNO_2, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$;
e) $(NH_4)_2SO_4$, $AlCl_3$, $ZnSO_4$.

R. b, e.

5. Se prepară o soluţie 0.01M de clorură de amoniu. Se cere:
a) ecuaţia reacţiei de hidroliză şi caracterul soluţiei ($K_{bNH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$);
b) constanta de hidroliză;
c) pH-ul soluţiei.

Rezolvare:

a) $NH_4Cl(s) \xrightarrow{H_2O(l)} NH^+_{4\,(aq)} + Cl^-(aq)$

$NH_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_{3\,(aq)} + H_3O^+ + Cl^-(aq)$

$NH_4Cl(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_{3\,(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-(aq)$

Soluţia de clorură de amoniu are caracter acid.

b) $K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \Rightarrow Kb = 5 \cdot 10^{-10}$

c) $[H_3O^+] = \sqrt{K_h C_s} \Rightarrow [H_3O^+] = 2{,}236 \cdot 10^{-6}\ mol/L$

$pH = -\lg[H_3O^+] \Rightarrow pH = 5{,}67.$

6. Se prepară o soluţie 0,02M de carbonat de potasiu. Se cere:
a) ecuaţia reacţiei de hidroliză şi caracterul soluţiei;
b) constanta de hidroliză;
c) pH-ul soluţiei.

R. a) caracter bazic;
b) $K_h = K_{H_2O} / K_{a_2}$; $K_h = 1{,}66 \cdot 10^{-4}$;
c) $[HO^-] = \sqrt{K_h \cdot C_s}$; $pH = 11{,}26$.

7. Se prepară o soluţie de cianură de amoniu de concentraţie 0,1M. Se cere:
a) constanta de hidroliză;
b) pH-ul soluţiei.
Se cunosc: $K_{aHCN} = 4 \cdot 10^{-10}$, $K_{bNH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

a) $NH_4CN(s) \xrightarrow{H_2O(l)} NH^+_{4\,(aq)} + NC^-_{(aq)}$

$NH^+_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$

$NC^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(aq) + HO^-(aq)$

$NH_4CN(s) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + HCN(aq) + H_3O^+(aq) + HO^-(aq)$

$K_{bNH_3} > K_{bHCN} \Rightarrow$ soluţia de cianură de amoniu are caracter bazic.

$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b \cdot K_a} \Rightarrow K_h = 1{,}25.$

b) $[H_3O^+] = \sqrt{K_{H_2O} \cdot \frac{K_a}{K_b}} \Rightarrow [H_3O^+] = 4{,}472 \cdot 10^{-10}\ mol/L$

$pH = -\lg[H_3O^+] \Rightarrow pH = 9{,}34.$

8. Să se determine pH-ul unei soluții 1M de clorură de amoniu știind că ionul amoniu are constanta de aciditate $K_a = 5 \cdot 10^{-10}$.

R. $[H_3O^+] = \sqrt{K_h \cdot C_s} = \sqrt{K_{H_2O} \cdot C_s / K_b};\ pH = 4{,}65.$

9. Să se calculeze gradul de ionizare al acidului acetic într-o soluție 10^{-1}M, dacă o soluție de acetat de sodiu de aceeași concentrație are $pH = 8{,}87$.

R. $[HO^-] = \sqrt{K_{H_2O} \cdot C_s / K_a};\ K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}.$

10. Să se calculeze concentrația ionilor amoniu într-o soluție 0,01M de clorură de amoniu, știind că $K_{bNH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$.

R. $[NH_4^+] = 9{,}997 \cdot 10^{-3}\ mol/L.$

11. Dintr-o soluție de acetat de sodiu 0,1M se scoate jumătate din volumul ei și se înlocuiește cu apă distilată. Să se calculeze pH-ul soluției obținute ($K_{aCH_3-COOH} = 2 \cdot 10^{-5}$).

R. $pH = 8{,}7$

12. Se prepară o soluție de acetat de sodiu 0,1M. Cunoscându-se $K_{aCH_3-COOH} = 2 \cdot 10^{-5}$, se cere:

a) constanta de hidroliză;
b) gradul de hidroliză;
c) pH-ul soluției.

Rezolvare:

a) $CH_3\text{-}COONa(s) \xrightarrow{H_2O(l)} CH_3\text{-}COO^-(aq) + Na^+(aq) + HO^-(aq)$

$CH_3\text{-}COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3\text{-}COOH(aq) + HO^-(aq)$

$CH_3\text{-}COONa(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3\text{-}COOH(aq) + Na^+(aq) + HO^-(aq)$

Soluția de acetat de sodiu are caracter bazic.

$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \Rightarrow K_h = 5 \cdot 10^{-10}.$

b) – gradul de hidroliză: $h = \frac{[HO^-]}{C_s} \Rightarrow h = 7{,}07 \cdot 10^{-5} = 7{,}07 \cdot 10^{-3}\%$

$[HO^-] = \sqrt{K_a C_b} \Rightarrow [HO^-] = 7{,}07 \cdot 10^{-6}$

c) $pOH = -\lg[HO^-] \Rightarrow pOH = 5{,}15 \Rightarrow pH = 14 - pOH = 8{,}85$

13. Gradul de hidroliză al cianurii de sodiu pentru o soluție de concentrație 0,1M este $1{,}58 \cdot 10^{-2}$. Să se determine pH-ul acestei soluții.

$K_{aHCN} = 4 \cdot 10^{-10}$

Rezolvare:

$h = \frac{[HO^-]}{C_s} \Rightarrow [HO^-] = 1{,}58 \cdot 10^{-3}\ mol/L$

$pOH = 2{,}8 \Rightarrow pH = 11{,}2.$

14. Se prepară o soluție de cianură de sodiu 0,1M. Cunoscându-se $K_{aHCN} = 4 \cdot 10^{-10}$, se cere:

a) constanta de hidroliză;
b) gradul de hidroliză;
c) pH-ul soluției.

R. a) $K_h = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$;

b) $h = 1{,}58 \cdot 10^{-2} = 1{,}58\%$;

c) $pH = 11{,}2$

15. Se prepară o soluție de clorură de amoniu 0,1M. Cunoscându-se $K_{bNH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$, se cere:

a) constanta de hidroliză;
b) gradul de hidroliză;
c) pH-ul soluției.

R. a) $K_h = K_{H_2O} / K_b = 5 \cdot 10^{-10}$;

b) $h = \lfloor H_3O^+ \rfloor / C_s$; $\lfloor H_3O^+ \rfloor = \sqrt{K_h \cdot C_s}$; $h = 7{,}07 \cdot 10^{-3}\%$

c) $pH = 5{,}15$

16. Să se determine constanta de hidroliză, gradul de hidroliză și concentrația ionilor hidroniu dintr-o soluție de carbonat de sodiu 0,1M.

Constantele de aciditate ale acidului carbonic sunt:
$K_{a_1} = 4 \cdot 10^{-7}$; $K_{a_2} = 6 \cdot 10^{-11}$.

R. $K_h = K_{H_2O} / K_{a_2}$; $K_h = 1{,}66 \cdot 10^{-4}$; $K_{a_2} = 6 \cdot 10^{-11}$

$h = \lfloor HO^- \rfloor / C_s$; $h = 4{,}08\%$; $\lfloor H_3O^+ \rfloor = 2{,}45 \cdot 10^{-12}\ mol/L$

17. Să se aranjeze în ordinea creșterii pH-ului soluțiile diluate de aceeași concentrație molară C ale următoarelor substanțe:
a) KNO_3; b) NH_4OH; c) HF;

d) NH_4ClO_4; e) CH_3-COONa; f) CH_3-COOH.

R. a, c, f, d, e, b.

IV.4.5 Soluții tampon

1. Se prepară o soluție de acid acetic 0,1M. Se cere:
a) gradul de disociere al acidului ($K_a = 2 \cdot 10^{-5}$);
b) pH-ul soluției de acid;
c) pH-ul soluției după neutralizare în proporție de 80% cu soluție de NaOH 0,1M.

R. a) $\alpha = 1{,}41\%$; b) $pH = 2{,}85$;

c) $\lfloor H^+ \rfloor = K_a \cdot C_s$; $\lfloor H^+ \rfloor = 4{,}5 \cdot 10^{-6}\ mol/l$; $pH = 5{,}34$.

2. Să se calculeze pH-ul unei soluții care conține 0,005 moli acid acetic, 0,125 moli acetat de sodiu și 0,0025 moli clorură de bariu în 250 mL soluție. ($K_{aCH_3-COOH} = 2 \cdot 10^{-5}$)

R. $\lfloor H^+ \rfloor = K_a C_a / C_s$; $pH = 6{,}19$

3. Să se calculeze pH-ul unei soluții care conține 0,005 moli amoniac și 0,125 moli clorură de amoniu în 250 mL soluție ($K_{bNH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$).

R. $\lfloor HO^- \rfloor = K_b C_b / C_s$; $pH = 7{,}9$

4. Fie 200 mL soluție acid acetic de concentrație 0,02M. Se cere:
a) pH-ul soluției ($K_{aCH_3COOH} = 2 \cdot 10^{-2}$);
b) cantitatea de acetat de sodiu ce trebuie adăugată la această soluție pentru a obține o soluție cu $pH = 4$ (volumul soluției nu se schimbă prin adăugare de sare);
c) pH-ul soluției, dacă raportul molar CH_3COOH:CH_3COONa = 1:1.

R. a) $pH = 3.2$; b) $C_s = K_a/[H^+]$; c) $[H^+] = K_a$; $pH = 4{,}69$

5. Se prepară o soluție tampon cu pH = 5,7. Pentru obținerea acestei soluții se utilizează separat doi acizi slabi monobazici: HA_1 ($K_{a_1} = 5 \cdot 10^{-6}$) și HA_2 ($K_{a_2} = 2 \cdot 10^{-5}$) și sărurile lor cu o bază tare.

Se cere:

a) valoarea raportului C_a/C_s pentru fiecare caz în parte;

b) considerând concentrația componentului existent în cantitate mai mare egală cu 0,2M, să se calculeze cât devine pH-ul la adăugarea a 0,004 moli ioni HO^- și respectiv 0,004 moli ioni H_3O^+ la 100 mL soluție tampon. (Se neglijează variațiile de volum ce apar la adăugarea de acid sau bază)

R. a) $Ca_1/Cs_1 = [H^+]/Ka_1 = 0{,}4$; $Ca_2/Cs_2 = 0{,}1$

b) $Cs_1 = 0{,}2M$; $Ca_1 = 0{,}08M$;

Se adaugă 0,004 moli HO^-: $[H_3O^+] = 8{,}33 \cdot 10^{-7}$, pH=6,08

Se adaugă 0,004 moli H_3O^+: $[H_3O^+] = 3{,}75 \cdot 10^{-6}$, pH=5,42

$Cs_2 = 0{,}2M$; $Ca_2 = 0{,}02M$;

Se adaugă 0,004 moli HO^-; $[HO^-]_{exces} = 0{,}02mol/l$, pH=12,3

Se adaugă 0,004 moli H_3O^+: $[H_3O^+] = 7{,}5 \cdot 10^{-6}$, pH=5,12

6. Se prepară o soluție tampon prin dizolvarea a 6 g acid acetic și 16,4 g acetat de sodiu la 1L de soluție. Se cere:

a) pH-ul soluției ($K_{aCH_3COOH} = 2 \cdot 10^{-5}$);

b) dacă la 10 mL soluție se adaugă 0,0005 moli hidroxid de sodiu, cât devine pH-ul soluției?

c) dacă la alți 10 mL soluție tampon se adaugă 0,0015 moli acid clorhidric, cât devine pH-ul soluției?

d) Ce concluzie desprindeți privind proprietățile soluțiilor tampon?

(Se neglijează variațiile de volum ce apar la adăugarea de acid sau bază)

R. a) $[H_3O^+] = K_a C_a/C_s$, pH=5;

b) pH=5,4; c) pH=4,4.

7. 250 mL soluție tampon conține 0,025 moli amoniac și 0,05 moli clorură de amoniu. Dacă la 10 cm^3 soluție tampon se adaugă 0,02 g hidroxid de sodiu, cât este variația pH-ului? ($K_{bNH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$)

(Se neglijează variația de volum ce apare la adăugarea NH_4Cl)

R. $pH_1 = 9$; $pH_2 = 9{,}3$; $\Delta pH = 0{,}3$

8. Câte grame NH_4Cl trebuie să se adauge la 100 mL soluție de amoniac 0,1M, astfel încât să se obțină o soluție cu pH = 9? ($K_{bNH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$). Se neglijează variația de volum ce apare la adăugarea clorurii de amoniu)

R. $m_{NH_4Cl} = 1{,}07g$

IV.5 Echilibre în soluții apoase de complecși

1. Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice dintre următoarele săruri, știind că produșii de reacție sunt solubili în apă:

a) $K_4[Fe(CN)_6] + Zn(NO_3)_2$

b) $Na_3[Co(NO_2)_6] + KCl$

c) $K_3[Fe(CN)_6] + CuSO_4$

Denumiți combinațiile complexe ce intervin în reacțiile de mai sus.

2. Se cunosc două săruri complexe ale cobaltului, ambele având compoziția $Co(NH_3)_5BrSO_4$. Cu una din săruri ionul Ba^{2+} precipită sulfatul de bariu și ionul Ag^+ nu formează precipitat iar cu cealaltă sare, ionul Ag^+ precipită bromura de argint și ionul Ba^{2+} nu formează precipitat. Care sunt cele două săruri complexe? Denumiți-le.

R. $[Co(NH_3)_5Br]SO_4; [Co(NH_3)_5SO_4]Br$

3. Ce tipuri de legături chimice există în următoarele combinații complexe?

a) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$; b) $[Co(H_2O)_6]Cl_3$; c) $Na_3[Co(CO_3)_3]$

4. La 100 mL soluție ce conține ioni Ag^+ și Cu^{2+}, fiecare de concentrație 0,01M, se adaugă 10 mL soluție amoniac ce conține 0,0055 moli amoniac. Cunoscând constantele de stabilitate $K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 1{,}11 \cdot 10^{-7}$ și $K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 2 \cdot 10^{-13}$, arătați dacă se formează ambii compuși.

R. da

5. Stabiliți relația ce există între K_{stab} și K_{instab} a unei combinații complexe.

R. $K_{stab} = \dfrac{1}{K_{instab}}$.

6. Să se calculeze concentrațiile pentru Cu^{2+}, NH_3, SO_4^{2-} dintr-o soluție care conține combinația complexă $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ de concentrație 0,1 M. Se dă $K_{instab} = 1{,}92 \cdot 10^{-3}$.

Rezolvare:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$$

$$K_{inst.} = \frac{[Cu^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}$$

$$[NH_3] = 4[Cu^{2+}]; [Cu(NH_3)_4]^{2+} = 0{,}1 mol/L$$

$$K_{inst.} = \frac{256 \cdot [Cu^{2+}]^5}{0{,}1} \Rightarrow [Cu^{2+}] = 5{,}95 \cdot 10^{-4} mol/L$$

$$[NH_3] = 4 \cdot 5{,}95 \cdot 10^{-4} = 2{,}38 \cdot 10^{-3} mol/L$$

7. Valoarea constantei de stabilitate pentru ionul complex $[Ag(NH_3)_2]^+$ este $K_{stab} = 1{,}47 \cdot 10^7$. Să se calculeze concentrația ionilor de argint și a amoniacului într-o soluție de concentrație 0,01 M.

R. $[Ag^+] = 5{,}54 \cdot 10^{-4} mol/L$,
$[NH_3] = 1{,}108 \cdot 10^{-3} mol/L$

8. La o soluție de acetat de cadmiu 0,05 M se adaugă acid cianhidric astfel încît concentrația acestuia să fie 0,2 M, iar pH-ul soluției să fie 3. În aceste condiții se formează complexul $K_2[Cd(CN)_4]$?

Se dau: $K_{inst[Cd(CN)_4]^{2-}} = 10^{-17}$, $Ka_{HCN} = 4 \cdot 10^{-10}$

R. $Ka = 4 \cdot 10^{-10}, [H_3O^+] = 10^{-3} \Rightarrow [NC^-] = 8 \cdot 10^{-8} mol/L$

$K_{instab} = 10^{-17}, [NC^-] = 4[Cd^{2+}],$

$[Cd(CN)_4]^{2-} \cong 0{,}05 \Rightarrow [NC^-] = 2{,}88 \cdot 10^{-4} mol/L$

Combinația complexă se formează dacă $[NC^-] \geq 2{,}88 \cdot 10^{-4} mol/L$

$8 \cdot 10^{-8} < 2{,}88 \cdot 10^{-4} \Rightarrow$ combinația complexă nu se formează.

9. Se dau următoarele combinații complexe:

a) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ c) $[Co(H_2O)_6]Cl_3$

b) $K_2[Co(CN)_4]$ d) $Na_3[Co(CO_3)_3]$

Se cere:

1) să se denumească combinațiile complexe de mai sus;
2) să se stabilească numărul de oxidare pentru ionul central în fiecare caz;
3) să se precizeze numărul de coordinare.

IV.6 Echilibre de solubilitate

1. Produsul de solubilitate al sulfatului de calciu este $6,26 \cdot 10^{-5}$. Să se calculeze solubilitatea sării.

R. $S = 7,9 \cdot 10^{-3}\ mol/L$

2. Produsul de solubilitate al bromurii de argint este $3,3 \cdot 10^{-13}$. Câte grame de ioni bromură rămîn în soluție la precipitarea a $15cm^3$ soluție de bromură de potasiu $5 \cdot 10^{-2}\ M$ cu $10cm^3$ soluție azotat de argint $10^{-1}\ M$. Se consideră volumul final al soluției $100cm^3$.

R. $[Br^-] = 1,32 \cdot 10^{-10}\ mol/L, m_{Br^-} = 1,05 \cdot 10^{-9}\ g$

3. Să se determine produsul de solubilitate al $MgNH_4PO_4$, știind că $300cm^3$ soluție saturată conțin $2,58 \cdot 10^{-3}\ g$ sare.

R. $P_S = 2,47 \cdot 10^{-13}$

4. Produsul de solubilitate al fosfatului de argint este $1,8 \cdot 10^{-8}$, iar produsul de solubilitate al cromatului de argint este $4,05 \cdot 10^{-12}$. Care din aceste săruri va da în soluție saturată concentrație mai mică în ioni de argint.

Rezolvare:

$Ag_3PO_4(s) \rightleftharpoons 3Ag^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$

$P_S = [Ag^+]^3[PO_4^{3-}]; [PO_4^{3-}] = S; [Ag^+] = 3S$

$P_S = 27\,S^4 \Rightarrow S = \sqrt[4]{\frac{P_S}{4}} = 1,6 \cdot 10^{-5}\ mol/L$

$[Ag^+] = 3S \Rightarrow [Ag^+] = 4,8 \cdot 10^{-5}\ mol/L$

$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$

$P'_S = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]; [CrO_4^{2-}] = S; [Ag^+] = 2S$

$P'_S = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{P'_S}{4}} = 1,004 \cdot 10^{-4}\ mol/L$

$[Ag^+] = 2S = 2,008 \cdot 10^{-4}\ mol/L$

Soluția saturată de Ag_3PO_4 are o concentrație mai mică în ioni de argint decît soluția de cromat de argint.

5. O soluție saturată de bromură de argint are, la 20^0C, solubilitatea de 10^{-4}g/L. Să se calculeze:

a) concentrația ionilor de argint și bromură din soluție;
b) produsul de solubilitate.

R. $[Ag^+] = [Br^-] = 5,3 \cdot 10^{-7}, Ps = 2,8 \cdot 10^{-13}$

6. Produsul de solubilitate al sulfatului de stronțiu este $3,6 \cdot 10^{-7}$. Să se arate dacă se va forma precipitat de sulfat de stronțiu din

amestecarea a 10 cm^3 soluție clorură de stronțiu 0,001M cu 10 cm^3 soluție sulfat de potasiu 0,112M.

Rezolvare:

$$\nu = C_M \cdot V_S \Rightarrow \nu_1 = 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 10^{-5} moli\ Sr^{2+}$$

$$\Rightarrow \nu_2 = 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 10^{-5} moli\ SO_4^{2-}$$

$$[Sr^{2+}] = \frac{\nu}{V_s} = \frac{10^{-5}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-4}\ mol/L$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{10^{-5}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-4}\ mol/L$$

$[Sr^{2+}][SO_4^{2-}] = 2{,}5 \cdot 10^{-7} < P_S \Rightarrow$ nu se formează precipitat.

7. La 40 mL soluție de clorură de calciu $3 \cdot 10^{-5}$ M se adaogă 60 mL soluție de oxalat de amoniu ce conține 0,186 g oxalat de amoniu la 50 mL soluție. Cîte grame de ioni de calciu rămân în soluție? Se cunoaște $Ps_{CaC_2O_4} = 6 \cdot 10^{-8}$.

R. $$S = \frac{Ps}{[C_2O_4^{2-}]_{exces}} = 10^{-5}\ mol/L;$$

$$m_{Ca^{2+}} = 40 \cdot 10^{-5}\ g/L = 4 \cdot 10^{-5}\ g/100mL(solutie)$$

8. Care este pH-ul de precipitare a hidroxidului de zinc într-o soluție care conține 0,1837 g Zn^{2+}/L soluție. $Ps_{Zn(OH)_2} = 7{,}1 \cdot 10^{-18}$

Rezolvare:

$$P_S = [Zn^{2+}][HO^-]^2 \Rightarrow [HO^-] = \sqrt{\frac{P_S}{[Zn^{2+}]}} = 5{,}012 \cdot 10^{-8}\ mol/L$$

pOH=7,3⇒ pH=6,7.

9. La adăugarea câtorva picături de soluție de acid clorhidric la o soluție saturată de clorură de argint, soluția se tulbură, dar dacă se adaugă o cantitate mare de soluție de acid clorhidric, soluția devine din nou transparentă. De ce?

R. Se formează complexul $[AgCl_2]^-$

10. Produsul de solubilitate al fosfat de plumb este $Ps = 1{,}5 \cdot 10^{-32}$. Să se calculeze solubilitatea sării şi concentrația ionilor de plumb şi a ionilor fosfat în soluția saturată.

$$S = 1{,}69 \cdot 10^{-7}\ mol/L,$$

R. $[Pb^{2+}] = 5{,}05 \cdot 10^{-7}\ mol/L,$

$$[PO_4^{3-}] = 3{,}38 \cdot 10^{-7}\ mol/L.$$

11. Să se arate dacă se formează precipitatul de clorură de plumb (II) dacă la o soluție 0,15M de azotat de plumb se adaugă un volum egal de sluție 0,5M de clorură de potasiu. $Ps_{PbCl_2} = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$

R. $[Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 1{,}68 \cdot 10^{-3} > Ps \Rightarrow$ se formează precipitatul.

12. Produsul de solubilitate al sulfatului de stronțiu este $3{,}6 \cdot 10^{-7}$. Se amestecă 10 mL soluție de sulfat de potasiu $10^{-3} M$ cu 15 cm^3 soluție de clorură de stronțiu. Ce concentrație molară trebuie să aibă soluția de clorură de stronțiu pentru a se forma precipitatul la amestecare?

R. $C_{SrCl_2} = 1{,}4 \cdot 10^{-3} M$

13. Se amestecă 10 mL soluție de clorură de bariu $10^{-2} M$ cu 10 mL de soluție de acid sulfuric $5 \cdot 10^{-3} M$. Amestecul se diluează cu apă

distilată pînă la un volum de 1 litru. Să se arate dacă mai există precipitat în soluţiea finală şi să se calculeze concentraţiile ionilor de bariu în soluţia finală. $P_{BaSO_4} = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$

Rezolvare:

$$\nu = C_M \cdot V_S \Rightarrow \nu_{BaCl_2} = 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 10^{-4}\, moli$$

$$\Rightarrow \nu_{H_2SO_4} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-5}\, moli$$

$$C_M = \frac{\nu}{V_S} \Rightarrow [Ba^{2+}] = \frac{10^{-4}}{1} = 10^{-4}\, mol/L$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{5 \cdot 10^{-5}}{1} = 5 \cdot 10^{-5}\, mol/L$$

$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-9} > P_S \Rightarrow$ mai există precipitat.

$P_S = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = (10^{-4} - x)(5 \cdot 10^{-5}) = 1{,}5 \cdot 10^{-9} \Rightarrow x = 2{,}89 \cdot 10^{-5}$

$[Ba^{2+}] = 10^{-4} - x = 7{,}11 \cdot 10^{-5}\, mol/L$

14. Să se calculeze solubilitatea clorurii de argint:
a) în apă;
b) într-o soluţie $2 \cdot 10^{-2}\, M$ de clorură de sodiu. $Ps_{AgCl} = 2 \cdot 10^{-10}$;

R. a) $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{Ps} = 1{,}41 \cdot 10^{-5}\, mol/L$

b) $[Ag^+] = S' = \frac{Ps}{[Cl^-]} = 10^{-8}\, mol/L$

15. Să se calculeze produsul de solubilitate al hidrogenului sulfurat considerînd că o soluţie saturată are concentraţia 0,1 M, iar valorile constantelor de aciditate pentru cele două trepte de ionizare sunt $Ka_1 = 10^{-7}$ şi $Ka_2 = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$

R. $Ps = [H_3O]^2[S^{2-}] = 1{,}3 \cdot 10^{-21}$

16. La patru volume soluţie 0,005M de azotat de calciu se adaugă trei volume de soluţie 0,05M de carbonat de amoniu.
Se formează precipitat ? $Ps_{CaCO_3} = 4{,}7 \cdot 10^{-9}$

R. $Ps = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 6{,}12 \cdot 10^{-5} \Rightarrow$ se formează precipitat.

17. De câte ori scade solubilitatea carbonatului de calciu, dacă pentru precipitare s-a adăugat un exces de 100% carbonat de amoniu, iar cantitatea stoechiometrică corespunde la 10 cm^3 soluţie carbonat de amoniu de concentraţie 0,05M. Volumul final al soluţiei este 50 mL.
$Ps_{CaCO_3} = 4{,}7 \cdot 10^{-9}$

18.
Rezolvare:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

$P_S = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{P_S} = 6{,}85 \cdot 10^{-5}\, mol/L$

$\nu = C_M V_S = 0{,}05 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 0{,}001 moli\ CO_3^{2-}$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{\nu}{V_S} = \frac{0{,}001}{50 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-2}\, mol/L$$

$S = \frac{P_S}{[CO_3^{2-}]} = 2{,}35 \cdot 10^{-7}\, mol/L$. $\frac{S}{S'} = 291{,}48$.

Solubilitatea carbonatului de calciu scade de 291,48 ori.

V. Electrochimie

V.1 Reacții redox

1. Stabiliți coeficienții următoarelor ecuații chimice:

a) $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$
b) $KNO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = KNO_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$
c) $C + H_2SO_4 = CO_2 + SO_2 + H_2O$
d) $P + CuSO_4 + H_2O = H_3PO_4 + Cu + H_2SO_4$
e) $KMnO_4 + HCl = KCl + MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$
f) $KClO_3 + HCl = KCl + Cl_2 + H_2O$
g) $KMnO_4 + NH_3 = Mn_2O_3 + KNO_3 + KNO_2 + KOH + H_2O + N_2$
h) $CrI_3 + KOH + Cl_2 = K_2CrO_4 + KIO_4 + KCl + H_2O$
i) $KMnO_4 + MnSO_4 + ZnO = MnO_2 + ZnSO_4 + K_2SO_4$
j) $(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + H_2O$

2. Stabiliți coeficienții următoarelor ecuații chimice, precizând agentul oxidant și agentul reducător:

a) $KI + KNO_2 + H_2SO_4 = I_2 + K_2SO_4 + NO + H_2O$
b) $KClO + Br_2 + H_2O = KCl + HBrO_3$
c) $HNO_3 + H_2S = S + NO + H_2O$
d) $NH_3 + Br_2 + NaOH = N_2 + NaBr + H_2O$
e) $NiS + HCl + KClO_3 = NiCl_2 + KCl + S + H_2O$
f) $I_2 + Na_2S_2O_3 = NaI + Na_2S_4O_6$
g) $NaCN + Na_2S_2O_3 = Na_2SO_3 + NaSCN$
h) $Cu + HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$
i) $NaIO_3 + SO_2 + H_2O + NaI + H_2SO_4$
j) $Na_2S_2O_3 + H_2O_2 + CH_3\text{-}COOH = Na_2S_4O_6 + CH_3\text{-}COONa + H_2O$

3. Stabiliți coeficienții ecuațiilor de mai jos și precizați în care din ele apa oxigenată este agent oxidant și în care agent reducător:

a) $H_2O_2 + KI + H_2SO_4 = I_2 + K_2SO_4 + H_2O$
b) $H_2O_2 + KMnO_4 + HCl = KCl + MnCl_2 + H_2O + O_2$
c) $H_2O_2 + I_2 = HIO_3 + H_2O$
d) $H_2O_2 + NH_3 = HNO_2 + H_2O$
e) $H_2O_2 + KClO = HCl + H_2O + O_2$

4. Să se analizeze procesele redox de mai jos și să se stabilească coeficienții ecuațiilor:

a) $BaCl_2 + PbO_2 + H_2SO_4 = Cl_2 + PbSO_4 + BaSO_4 + H_2O$
b) $MnSO_4 + PbO_2 + HNO_3 = HMnO_4 + Pb(NO_3)_2 + PbSO_4 + H_2O$
c) $K_2Cr_2O_7 + K_2SO_3 + HNO_3 = HMnO_4 + Pb(NO_3)_2 + PbSO_4 + H_2O$
d) $PbS + H_2O_2 = PbSO_4 + H_2O$
e) $FeS_2 + O_2 = Fe_2O_3 + SO_2$
f) $CuFeS_2 + O_2 = Cu_2S + Fe_2O_3 + SO_2$
g) $H_2SO_4 + NaNO_2 + KMnO_4 = NaNO_3 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$
h) $MnSO_4 + Na_2CO_3 + KNO_3 = Na_2MnO_4 + KNO_2 + Na_2SO_4 + CO_2$
i) $H_2SO_4 + HBr = SO_2 + Br_2 + H_2O$
j) $C + HNO_3 = CO_2 + NO + H_2O$

5. Se consideră reacțiile exprimate prin următoarele ecuații:

$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_xO_y + N_2 + H_2O$ (1)
$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_3 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_mS_nO_p + H_2O$ (2)
Se cere:
a) arătați că din reacția (1) poate rezulta un singur oxid al cromului și să i se stabilească formula ;
b) să se determine substanța $K_mS_nO_p$ dintre următoarele substanțe: K_2SO_3 , K_2SO_4 , $K_2S_2O_4$;
c) dacă în reacția (1) ar rezulta un oxid al azotului în loc de azot, este posibilă o astfel de reacție ?

R a) Cr_2O_3; b) K_2SO_4 ; c) nu este posibilă o astfel de reacție.

6. Să se indice rolul clorului în reacțiile de mai jos:

a) $KI + Cl_2 = I_2 + KCl$
b) $I_2 + Cl_2 + H_2O = HCl + HIO_3$
c) $H_2S + Cl_2 = S + HCl$
d) $Cl_2 + NaOH = NaClO + NaCl + H_2O$

7. Să se scrie produşii de reacţie şi să se stabilească coeficienţii:

a) $FeCl_2 + Cl_2 =$
b) $KI + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 =$
c) $Cu + H_2SO_4(\text{conc.}) =$
d) $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 =$
e) $BaCl_2 + PbO_2 + H_2SO_4 =$
f) $Pb + HNO_3(\text{conc.}) =$
g) $K_2Cr_2O_7 + HCl =$
h) $FeCl_3 + SnCl_2 =$
i) $FeS_2 + O_2 =$
j) $CuFeS_2 + O_2 =$

8. Bromul reacţionează cu acidul sulfuros şi rezultă acid bromhidric şi acid sulfuric.
Se cere:
a) să se analizeze procesul redox;
b) să se calculeze numărul de echivalenţi de acid sulfuros consumat dacă se obţin 100 mL soluţie acid sulfuric de concentraţie 52% (ρ=1,4g/cm^3).

R. b) $e_{H_2SO_3} = 1,4857$

9. Sulful este oxidat de acidul azotic la acid sulfuric, cu degajare de monoxid de azot.
Se cere:
a) să se analizeze procesul redox;
b) cantitatea de acid sulfuric obţinut dacă se porneşte de la 9,6 g sulf;

c) volumul de soluţie 0,1M ce se poate prepara din acidul sulfuric obţinut.

R. b) $m_{H_2SO_4} = 29,2$ g; c) $V_s = 3$L H_2SO_4 0,1M.

10. Să se analizeze procesul de obţinere a clorului prin acţiunea dioxidului de mangan asupra acidului clorhidric. Ce volum de clor se obţine în condiţii normale, dacă se lucrează cu 1500 cm^3 soluţie de acid clorhidric 1M? R. V = 8,4 L Cl_2

11. Un amestec format din azotat de potasiu şi cărbune în raport molar 4:5 dezvoltă prin explozie azot, dioxid de carbon şi carbonat de potasiu. Să se motiveze raportul molar ales şi să se calculeze volumul de azot, volumul de dioxid de carbon (în condiţii normale) şi masa de carbonat de potasiu, ce se obţin prin explozia a 92,8 g amestec.

R. $V_{CO_2} = 13,44L; V_{N_2} = 8,96L; m_{K_2CO_3} = 55,2g$

12. În reacţia dintre 300 mg permanganat de potasiu şi o soluţie a unui agent reducător se formează 151,3 mg compus gazos care ocupă în condiţii normale un volum de 106,3 mL. Să se stabilească ecuaţia reacţiei.(Nu se ia în considerare solubilitatea gazului în apă).

R. compusul gazos este O_2

13. Completaţi partea din dreapta a următoarelor ecuaţii care reprezintă procese chimice ce au loc în soluţii apoase cu schimbare de culoare. Stabiliţi şi coeficienţii ecuaţiilor:

(1) $CrO_4^{2-} + H^+ =$
(2) $I_2 + S_2O_3^{2-} =$
(3) $MnO_4^- + HSO_3^- + H^+ =$
(4) $Fe^{3+} + SCN^- =$

Modificările de culoare ce se petrec în timpul acestor reacţii se notează cu litere de la A la D: A) violet $\longrightarrow$ incolor;
B) galben $\longrightarrow$ oranj; C) incolor $\longrightarrow$ roşu; D) maron $\longrightarrow$ incolor.

14. Stabiliți numerele de oxidare pentru:

a) clor în : $NaCl$, Cl_2O_7, $NaClO$, $KClO_3$;

b) sulf în : H_2S, Na_2SO_3, K_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_4O_6$;

c) azot în : NH_4Cl, N_2O, N_2O_4, $NaNH_2$, NH_2OH, $NaNO_2$, KNO_3.

15. Care dintre ecuațiile de mai jos sunt ecuații ale unor reacții redox?

Stabiliți coeficienții fiecărei ecuații:

a) $Al + H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + H_2O$

b) $CuSO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + CuCl_2$

c) $KClO_3 = KClO_4 + KCl$

d) $NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$

e) $Al_2S_3 + HCl = AlCl_3 + H_2S$

f) $Cl_2 + H_2O = HClO + HCl$

16. Stabiliți numerele de oxidare ale elementelor din compușii de mai jos:

a) KCl, K_2O_2, K_2O, CO_2, PH_3, PbO_2;

b) $(NH_4)_2HPO_4$, $NaHCO_3$, $Ca(HSO_3)_2$;

c) MnO_2, Mn_2O_3, $KMnO_4$, K_2MnO_4;

d) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, $[Cu(NH_3)_2]Cl$, $[Co(H_2O)_6]Cl_3$, $Na_3[Co(CN)_6]$, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$;

e) Cr_2O_3, $CrCl_3$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$;

f) FeS_2, $CuFeS_2$, Fe_3O_4.

17. Acidul azotic este un agent oxidant important. În reacția cu metalele el reacționează diferit în funcție de natura metalului și de concentrația soluției acide. Analizați următoarele procese chimice:

a) $Hg + HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$

b) $Cu + HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$

c) $Ni + HNO_3 \xrightarrow{fierbere} Ni(NO_3)_2 + NO + H_2O$

d) $Zn + HNO_3(30\%) = Zn(NO_3)_2 + N_2O + H_2O$

e) $Co + HNO_3$(sol.f. diluată) $= Co(NO_3)_2 + N_2 + H_2O$

f) $Zn + HNO_3$(sol. diluată) $= Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$

18. Chimia compușilor manganului este bazată în mare parte pe reacții redox. Stabiliți coeficienții următoarelor ecuații redox în care apar compuși ai manganului.

a) $Mn(OH)_2 + Br_2 + KOH = KMnO_4 + KBr + H_2O$

b) $Mn(NO_3)_2 + (NH_4)_2S_2O_8 + H_2O = H_2MnO_3 + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + HNO_3$

c) $MnSO_4 + PbO_2 + HNO_3$ $HMnO_4 + Pb(NO_3)_2 + PbSO_4 + H_2O$

d) $MnO_2 + KClO_3 + KOH \xrightarrow{topitură} K_2MnO_4 + KCl + H_2O$

e) $MnO_2 + KNO_3 + KOH \xrightarrow{topitură} K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O$

f) $MnSO_4 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + K_2SO_4 + H_2SO_4$

19. Un amestec de clorură de staniu (II) și clorură de staniu (IV) are masa 486,5 g. În soluția obținută prin dizolvarea amestecului de săruri în apă se introduc 5,6 L dioxid de sulf (c.n.) și soluție de acid clorhidric, pentru realizarea următorului proces de oxidare:

$$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-.$$

Se cere:

a) compoziția procentuală a amestecului de cloruri (% de masă);

b) masa de dioxid de sulf care în prezența apei reduce ionii Sn^{4+} din soluția finală la ioni Sn^{2+}.

R. a) 19,52% $SnCl_2$; 80,47% $SnCl_4$; b) $m_{SO_2} = 128$ g.

20. Același număr de moli de clorat de potasiu, permanganat de potasiu și dicromat de potasiu se folosește pentru obținerea clorului. Determinați raportul dintre volumele de clor obținute.

R. 3 : 2,5 : 3

21. Sulfatul de fer (II) conține apă de cristalizare: $FeSO_4 \cdot n\,H_2O$. Pentru determinarea lui n se dizolvă 3 g din această sare în apă până la obținerea a 100 mL soluție. 10 mL din această soluție se titrează în mediu acid cu 10,8 mL soluție permanganat de potasiu 0,02M.

Se cere:

a) determinați valoarea lui n;

b) calculați concentrația molară a soluției de sulfat de fer (II).

R. a) $n = 7$; b) C = 0,108M

22. Din 2 tone de pirită de puritate 60% se obține dioxid de sulf cu un randament de 80%. Dioxidul de sulf e transformat în trioxid de sulf și apoi în acid sulfuric obținându-se 1400 kg soluție de acid sulfuric de concentrație necunoscută. Pentru a-i stabili concentrația se tratează 100 g soluție cu clorură de bariu, obținându-se 233 g precipitat alb.
Se cere:
a) să se scrie ecuațiile reacțiilor care au loc și să se stabilească coeficienții;
b) să se determine randamentul cu care trioxidul de sulf a fost absorbit în apă.

R. $\eta = 87,5\%$

V.2 Seria potențialelor electrochimice

1. Într-o soluție de sulfat de cupru 2M se introduce o sârmă de aluminiu cu masa de 5 g. După reacție sârma cântărește 6,38g.
Se cere:
a) masa aluminiului dizolvat și masa cuprului depus;
b) volumul soluției de sulfat de cupru.

R. a) $m_{Al_{diz.}} = 0,54$ g, $m_{Cu_{dep.}} = 1,92$ g;
b) $V_s = 15$ mL $CuSO_4$ 2M

2. În 2000 g soluție de sulfat de cupru se introduce o lamă de fier cu masa de 246 g. După reacție lama cântărește 250 g.
Se cere:
a) masa ferului dizolvat și masa cuprului depus;
b) concentrația procentuală a soluției de sulfat de cupru.

Rezolvare:

$Fe + CuSO_4 = FeSO_4$

$$\frac{m_{Fe(diz)}}{m_{Cu(dep)}} = \frac{E_{Fe}}{E_{Cu}} = \frac{28}{32} = \frac{7}{8}$$

$m_{f(lamă)} = m_i - m_{Fe(diz)} + m_{Cu(dep)} \Leftrightarrow 250 = 246 - m_{Fe(diz)} + m_{Cu(dep)}$
$\Leftrightarrow - m_{Fe(diz)} + m_{Cu(dep)} = 4$g.

$$\begin{cases} - m_{Fe(diz)} + m_{Cu(dep)} = 4\text{g.} \\ \dfrac{m_{Fe(diz)}}{m_{Cu(dep)}} = \dfrac{7}{8} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} m_{Fe(diz)} = 28\text{g} \\ m_{Cu(dep)} = 32\text{g} \end{cases}$$

$$\frac{160g\,CuSO_4}{xg} = \frac{64g\,Cu}{32g}; \quad x = 80\text{g}CuSO_4\text{(pur)}$$

$$\left.\begin{matrix} m_d = 80\text{g}CuSO_4 \\ m_s = 2000\text{g} \end{matrix}\right\} \Rightarrow \quad C\% = \frac{m_d}{m_s} 100 \Rightarrow C\% = 4\%$$

3. În 250 g soluție azotat de argint de concentrație = 20% s-a introdus o plăcuță de cupru pentru argintare. În soluția reziduală, azotatul de argint are o concentrație cu 3% mai mică decât în soluția inițială.
Se cere:
a) concentrația procentuală a azotatului de cupru în soluția reziduală;
b) care este condiția ca masa plăcuței de cupru să scadă dacă plăcuța se introduce într-o soluție de azotat a unui metal M a cărui masă atomică relativă este A?
c) se dau metalele zinc, aluminiu și cadmiu. Din ce metal e făcută plăcuța dacă în cazul în care e introdusă într-o soluție de azotat de argint, după terminarea reacției se înregistrează o scădere minimă a masei plăcuței ?

R. a) C = 2,56%; b) $A_{Cu} > A_M$; c) Zn.

4. Într-un vas cu 500 mL de soluție 1M de azotat de argint se introduce o lamelă de aluminiu cu masa de 40,5 g. După un timp lamela cântărește 46,44 g.
Se cere:
a) explicarea fenomenului ce a avut loc și scrierea ecuației reacției;
b) masa de aluminiu conținută de lamelă după reacție;
c) numărul de moli de azotat de argint din soluție după reacție.

R. b) $m_{Al} = 39,96$ g; c) $\nu_{AgNO_3} = 0,44$ moli.

5. 400 cm^3 soluție de sulfat de cupru se împart în două volume egale V_1 și V_2. În V_1 se introduce o lamelă de fier, iar în V_2 se precipită ionii Cu^{2+} cu hidroxid de sodiu și se aduce la fierbere.
Se cere:
a) masa precipitatului format în V_2, dacă după reacție masa lamelei de fier crește cu 0,8 g.
b) concentrația molară a soluției de sulfat de cupru.

R. a) $m_{Cu(OH)_2} = 9,8g$; b) $C_M = 0,5M$

6. Unei soluții care conține 28,95 g amestec de cloruri ale ferului i se adaugă 600 mL soluție de azotat de argint 1M. După filtrarea precipitatului în filtrat se introduce o plăcuță de zinc. După un timp masa plăcuței se mărește cu 2,5 g, în soluție regăsindu-se numai ionii Zn^{2+}.
Se cere:
a) raportul molar $FeCl_3 : FeCl_2$ din amestecul inițial de cloruri;
b) procentul masic de clorură de fer (III) în amestecul inițial de cloruri.

Rezolvare:

$Fe + 2AgNO_3 = 2AgCl\downarrow + Fe(NO_3)_2$
$FeCl_3 + 3AgNO_3 = 3AgCl\downarrow + Fe(NO_3)_3$
$Zn + Fe(NO_3)_2 = Zn(NO_3)_2 + Fe\downarrow$
$3Zn + 2Fe(NO_3)_3 = 3Zn(NO_3)_2 + 2Fe\downarrow$

$Zn + 2Ag(NO_3) = Zn(NO_3)_2 + 2Ag\downarrow$

$$\frac{1mol\ FeCl_3}{a\ moli} = \frac{2moli\ AgNO_3}{2a\ moli} = \frac{1mol\ FeNO_3}{a\ moli}$$

$$\frac{1mol\ FeCl_3}{b\ moli} = 3b\frac{3moli\ AgNO_3}{2a\ moli} = \frac{1mol\ FeNO_3}{b\ moli}$$

$$\frac{1mol\ Fe(NO_3)_2}{a\ moli} = \frac{1mol\ Zn}{a\ moli} = \frac{1mol\ Fe}{a\ moli}$$

$$\frac{2mol\ Fe(NO_3)_2}{b\ moli} = \frac{3moli\ Zn}{b\ moli} = \frac{2moli\ Fe}{b\ moli}$$

$$\frac{2mol\ AgNO_3}{c\ moli} = \frac{1mol\ Zn}{0,5c\ moli} = \frac{2mol\ Fe}{c\ moli}$$

$m_{FeCl_2} = 127$

$m_{FeCl_3} = 162,5$ $\qquad 127a + 162,5b = 28,95$

$m_{am} = 28,95$

$\nu = C_M V_s(L) \Rightarrow \nu_{AgNO_3} = 0,6$ moli

$2a + 3b + c = 0,6$

$m_{i(plăcuță)} = m$

$m_{f(plăcuță)} = m - m_{Zn(diz)} + m_{Fe(dep)} + m_{Ag(dep)}$

$\Delta_m = m_f - m_i = 2,5g.$

$-(a + 1,5b + 0,5c)\,65 + (a + b)\,56 + 108c = 2,5 \Leftrightarrow -9a - 41,5b + 75,5c = 2,5$

$$\begin{cases} 127a + 162,5b = 28,95 \\ 2a + 3b + b = 0,6 \\ -9a - 41,5b + 75,5c = 2,5 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a = 0,1 \text{ moli} \\ b = 0,1 \text{ moli} \\ c = 0,1 \text{ moli} \end{cases}$$

$FeCl_3 : FeCl_2 = a : b = 1 : 1$ (raport molar)

$\%FeCl_3 = \frac{m_{FeCl_3}}{m_{am}} \cdot 100 = \frac{0,1 \cdot 162,5}{28,95} \cdot 100 = 56,13\%$ (% de masă)

7. Un cui de fier cu masa de 40 g își modifică masa cu 2% în urma reacției cu o soluție de sulfat de cupru. Știind că s-au folosit 200 g soluție de sulfat de cupru, iar soluția finală nu mai conține ioni Cu^{2+}, ce concentrație a avut soluția de sulfat de cupru? Ce cantitate de cupru s-a depus pe cuiul de fier ?

R. C = 8%; $m_{Cu_{dep.}} = 6,4g$.

8. Folosind seria potențialelor electrochimice, să se arate dacă reacțiile de mai jos sunt posibile. Să se scrie corect cele greșite.

a) $2Fe + Al_2O_3 = 2Al + Fe_2O_3$
b) $Cu + H_2O_{(vap.)} = CuO + H_2$
c) $Ag + HCl = AgCl + 1/2H_2$
d) $Hg + H_2SO_4 = HgSO_4 + H_2$
e) $Fe + 2NaOH = Na_2[Fe(OH)_4] + H_2$

9. Două plăcuțe metalice confecționate din același metal, au aceeași masă m. Una din plăcuțe se introduce în soluție de sulfat de cupru, iar cealaltă în soluție de sulfat de fer (II). După un timp se constată că masa placii introduse în soluția de sulfat de cupru crește cu 13,(3)%, iar masa celei de-a doua plăcuțe crește cu 10,(6)%. Scăderea concentrației molare a ambelor soluții este aceeași.
Se cere:
a) din ce metal e confecționată plăcuța;
b) care este echivalentul chimic al metalului dacă acesta este divalent.
Rezolvare:

$M + CuSO_4 = MSO_4 + Cu\downarrow$
$M + FeSO_4 = MSO_4 + Fe\downarrow$

$m_{i(plăcuță)} = m$; $m_{1M(diz)} = m_{2M(diz)} = x$ g (scăderea concentrației molare a ambelor soluții este aceeași).

$$\frac{x}{m_{Cu(dep)}} = \frac{E_M}{32} \quad (1)$$

$$m_{f(plăcuță)} = m - x + m_{Cu(dep)} = m + \frac{13,(3)}{100} \cdot m \Rightarrow m_{Cu(dep)} - x = \frac{13,(3)}{100} \cdot m$$

$$(2)\ \frac{x}{m_{Fe(dep)}} = \frac{E_M}{28}; \quad (3)$$

$$m_{f(plăcuță)} = m - x + m_{Fe(dep)} = m + \frac{10,(6)}{100} \cdot m \Rightarrow m_{Fe(dep)} - x = \frac{10,(6)}{100} \cdot m$$

(4)

Din relațiile (1) și (2) rezultă $\frac{32x}{E_M} - x = \frac{13,(3)}{100} \cdot m$ (5)

Din relațiile (3) și (4) rezultă $\frac{28x}{E_M} - x = \frac{10,(6)}{100} \cdot m$ (6)

Împărțind membru cu membru, relația (5) la relația (6) obținem:

$$\frac{\frac{32x}{E_M}}{\frac{28x}{E_M}} = \frac{13,(3)}{10,1(6)} \Rightarrow \frac{32 - E_M}{28 - E_M} = 1,25 \Rightarrow E_M = 12;\ E_M = \frac{A}{2} \Rightarrow A = 24$$

Metalul este magneziul.

V.3 Elemente galvanice

1. Se dau următoarele elemente galvanice:

(1) (-) Fe / $FeSO_4$ // $CuSO_4$ / Cu (+)
(2) (-) Zn / H_2SO_4 / Cu (+)
(3) (-) Pt / Sn^{2+}, Sn^{4+} // Fe^{3+}, Fe^{2+} /Pt (+)

Se cere:
a) procesele care au loc la electrozi;
b) să se scrie ecuația reacției generatoare de curent.

2. Să se reprezinte simbolic pilele care au la bază reacțiile:

a) $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$
b) $Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$
c) $Cu + 2FeCl_3 = CuCl_2 + 2FeCl_2$
d) $H_2O_2 + 2HBr = 2H_2O + Br_2$
e) $SnCl_2 + 2FeCl_3 = SnCl_4 + 2FeCl_2$

3. Să se reprezinte simbolic pilele:

a) Daniell;
b) Volta;
c) Leclanché;
d) Acumulatorul cu plumb;

4. Se dă un element galvanic aluminiu-cupru. La funcționarea acestui element anodul pierde, în condiții standard, 1,12 g din masa sa, în timp de o oră.
Se cere:
a) să se scrie procesele ce au loc la electrozi și să se reprezinte simbolic pila;
b) să se scrie ecuația reacției generatoare de curent;
c) intensitatea curentului electric.

Rezolvare:

$$(-)\ Al \longrightarrow A^{3+} + 3e^-$$
$$(+)\ Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu\downarrow$$
$$2Al + 3Cu^{2+} \longrightarrow 2Al^{3+} + 3Cu\downarrow$$

$$m = \frac{A}{nF} \cdot I \cdot t \Rightarrow I = \frac{m \cdot n \cdot F}{A \cdot t} \Rightarrow I = 3{,}335A$$

5. Se dă un element galvanic cupru-argint, cu electrozii cufundați în soluții de azotați, în condiții standard. Se cere:
a) forta electromotoare a pilei;
b) să se explice funcționarea pilei.

R. $E^0 = 0{,}46V$

6. Se dau procesele:

$Ag + H^+ =$ $\quad \varepsilon^0_{Ag^+/Ag} = 0{,}8V$,
$F^- + Cl_2 =$ $\quad \varepsilon^0_{F_2/F^-} = 2{,}87V$, $\varepsilon^0_{Cl_2/Cl^-} = 1{,}36V$,
$Sn + H^+ =$ $\quad \varepsilon^0_{Sn^{2+}/Sn} = -0{,}14V$,
$Fe + Cu^{2+} =$ $\quad \varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34V$, $\varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44V$

Care dintre procesele de mai sus sunt spontane?

7. Se consideră pila Daniell.
Se cere:
a) ecuațiile ce au loc la electrozi;
b) forța electromotoare a pilei: $\varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34V$, $\varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76V$
c) știind că masa placii de zinc s-a micșorat cu 6,5g, cu cât a crescut masa plăcii de cupru ?

Rezolvare:

a) $(-)\ Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
$(+)\ Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu\downarrow$
$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu\downarrow$

b) $E^0 = \varepsilon^0_{ox} + \varepsilon^0_{red} \Rightarrow E^0 = 0{,}76 + 0{,}34 = 1{,}1V$

c) $\frac{m_{Zn}}{m_{Cu}} = \frac{E_{Zn}}{E_{Cu}} \Rightarrow m_{Cu} = 6,4 g$.

8. De ce atunci când pila Volta nu se utilizează la alimentarea unui consumator electric, electrozii trebuie scoşi din soluţia de acid sulfuric? Aceeaşi precauţie trebuie luată şi în cazul pilei Daniell?

9. Ce cantitate de dioxid de plumb se află într-un acumulator cu plumb având tensiunea de 12 V şi capacitatea de 48 Ah, dacă se descompune la descărcare 90% din masa activă ? (Tensiunea electromotoare a unui element din acumulatorul cu plumb este 2V).

Rezolvare:

$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$

$m = \frac{A}{nF} \cdot Q \Rightarrow m_{Pb} = 185,33 g$

$\frac{m_{Pb}}{m_{PbO}} = \frac{E_{Pb}}{E_{PbO_2}} \Rightarrow m_{PbO_2} = 213,985 g$

$m_{PbO_2(total)} = 6 \cdot 213,985 = 1283,913 g = \frac{90}{100} \cdot m_{activă}$

$m_{activă} = 1426,56 g\ PBO_2$

10. Acumulatorul cu plumb are electrolitul o soluţie de acid sulfuric cu densitatea 1,29 g/cm^3 şi concentraţia C_1 = 38%. La descărcare densitatea soluţiei nu trebuie să scadă sub 1,105 g/cm^3 şi concentraţia soluţiei sub C_2 = 15%.
Se cere:
a) ecuaţia reacţiei globale la încărcare;
b) cantitatea de acid sulfuric consumat pentru a produce 134,03 Ah;
c) masa de apă rezultată în condiţiile punctului b);
d) creşterea volumului electrolitului într-un ciclu de încărcare completă a acumulatorului de 134,4 Ah.

Rezolvare:

a) $PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)} = Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 2H_2SO_{4(aq)}$

b) $m = \frac{A}{nF} \cdot Q \Rightarrow m_{Pb} = 517,5 g$

$\frac{m_{Pb}}{m_{H_2SO_4}} = \frac{A_{Pb}}{2M_{H_2SO_4}} \Rightarrow m_{H_2SO_4} = 490 g$ (consumat)

$\frac{m_{Pb}}{m_{H_2O}} = \frac{A_{Pb}}{2M_{H_2O}} \Rightarrow m_{H_2O} = 90 g$

d) $m = \frac{A}{nF} \cdot Q \Rightarrow m_{Pb} = 518,937 g$

$\frac{m_{Pb}}{m_{H_2SO_4}} = \frac{A_{Pb}}{2M_{H_2SO_4}} \Rightarrow m_{H_2SO_4} = 491,36 g$ (format)

$\frac{m_{Pb}}{m_{H_2O}} = \frac{A_{Pb}}{2M_{H_2O}} \Rightarrow m_{H_2O} = 90,25 g$ (consumată)

$C\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100;\ 15 = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100 \Rightarrow m_d = \frac{15 m_s}{100}$ (1)

$38 = \frac{m_d + 491,36}{m_s - 90,25 + 491,36} \cdot 100$ (2)

Din relaţiile (1) şi (2) rezultă: m_s = 1473,64 g soluţie 15%

$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho} \Rightarrow V_s = 1333,61 cm^3$

$m_s' = 1473,64 - 90,25 + 491,36 = 1874,75$ g soluţie 38%

$V_S' = 1453,29\ cm^3$

$\Delta V = V_S' - V_S = 119,68\ cm^3$.

11. Se poate păstra o soluţie de sulfat de fer (III) 1M într-un vas de fier? Dar într-un vas de nichel ? Se cunosc:

$\varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = -0,77V$, $\varepsilon^0_{Fe/Fe^{2+}} = 0,44V$; $\varepsilon^0_{Ni/Ni^{2+}} = 0,25V$

12. În pila Volta se observă degajarea unui gaz în timpul funcționării. Se cere:
a) să se prezinte procesele ce au loc și să se determine volumul de gaz degajat timp de o oră ($t = 25^0C$, $p = 1$ atm), dacă intensitatea curentului generat este 965 mA;
b) ce fenomene au loc atunci când pila este străbătută de un curent electric de sens contrar celui generat (prin conectarea la o sursă exterioară)? Se mai observă degajarea de gaz? Despre ce gaz este vorba și ce constatări puteți face cu privire la volumul de gaz degajat în aceleași condiții ca la punctul a).

R. $V = 439,848\ cm^3\ H_2$.

13. Pentru a reduce stibiul din clorura de stibiu (III) se va folosi fier sau clorură de fer (II)? Scrieți celula galvanică corespunzătoare și determinați valoarea forței electromotoare.
$\varepsilon^0_{Sb^{3+}/Sb} = 0,1V$, $\varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$, $\varepsilon^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$

R. Fe; $E^0 = 0,54$ V.

14. După un timp de funcționare a unei pile Daniell se constată că masa plăcii anodice a scăzut cu 0,9795 g.
Se cere:
a) cantitatea de electricitate debitată de pilă;
b) cu cât a crescut masa placii catodice?

R. a) $Q = 2908,36$ C; b) $m = 0,9644$ g.

V.4 Electroliza

1. Se supun electrolizei:
a) NaCl – topitură;
b) NaCl – soluție;
c) KI – soluție;
d) $CuSO_4$ – soluție, cu electrozi inerți;
e) $CuSO_4$ – soluție, cu electrozi activi de cupru.

Se cere:
a) scrieți procesele ce au loc la electrozi în fiecare caz;
b) precizați în care din cazuri, atunci când electroliza are loc în soluție, pH-ul soluției se modifică; pH-ul crește sau scade?

2. Topitura unei sări de magneziu se electrolizează folosind un curent de 1,5 A, timp de zece minute. La catod se depun 112 mg magneziu. Care este echivalentul electrochimic al magneziului?

R. $K = 0,1243$ mg/C.

3. La trecerea unui curent de 5 A timp de 9 minute, prin soluția sării unui metal trivalent, se separă 1,07 g metal. Care este masa atomică a metalului?

R. $A = 114,7$; In

4. Să se determine intensitatea curentului electric știind că:
a) în 10 minute, dintr-o soluție de azotat de argint se depune 1g argint;
b) în 4 ore, dintr-o soluție de sulfat de cupru se depun 10g cupru;
c) în 90 minute, dintr-o soluție de sulfat de cupru se depun 2,451 g cupru.

R. a) $I = 1,49A$; b) $I = 2,09A$; c) $I = 1,37$ A.

5. Ce cantitate de metal se depune la catod știind că:
a) un curent de 2 A, trece 1h și 40 minute printr-o soluție de sulfat de nichel;
b) prin soluția de sulfat de cupru trec 30000 C.

R. a) 3,66 g Ni; b) 9,95 g Cu

6. La trecerea aceleiași cantități de electricitate prin soluții de azotat de argint și azotat de crom (III), în prima celulă de electroliză se depun 1,2g argint. Ce cantitate de crom se depune în cea de-a doua celulă de electroliză?

R. $m = 0,1925$g Cr

7. Care este echivalentul electrochimic al ferului, dacă, în două celule de electroliză legate în serie, una conținând o sare de fer, iar cealaltă o sare a cromului (III), s-au obținut în același timp 2,6g crom și 2,8g fer.

Rezolvare:

$\frac{m_{Fe}}{m_{Cr}} = \frac{E_{Fe}}{E_{Cr}} \Rightarrow E_{Fe} = 18,66$; $K = \frac{E}{F} \Rightarrow K_{Fe} = 0,1933$ mg/C

8. Prin electroliza apei timp de 5 ore se obțin 66 m^3 (c.n.) gaz exploziv. Calculați:
a) intensitatea curentului electric folosit;
b) masa de apă supusă electrolizei.

R. a) I = 21061,5 A; b) m = 35,35 Kg H_2O.

9. La electroliza unei soluții de sulfat de cupru se depun 6,4 g cupru consumându-se 10 Ah. Să se calculeze randamentul de curent.

R. $\eta = 53,6\%$

10. La rafinarea electrolitică a cuprului se depun 220 g cupru în 4 ore la o intensitate a curentului electric de 52,1 A. Să se determine randamentul de curent.

R. $\eta = 88,43\%$

11. La electroliza unei soluții de clorură de fer timp de 2 ore, se depun 4,17g fer. Știind că randamentul de curent este 75% și intensitatea curentului electric este 4 A, să se afle starea de oxidare a ferului în clorura respectivă.

Rezolvare:

$\eta_c = \frac{m_p}{m_t} 100 \Rightarrow m_t = 5,56$g Fe

$m = \frac{A}{nF} \cdot I \cdot t \Rightarrow n = \frac{A \cdot I \cdot t}{mF} \Rightarrow n = 3$; Fe(III); $FeCl_3$.

12. Se supun electrolizei 1000 cm^3 soluție 0,01M de hidroxid de potasiu timp de 20 ore, cu un curent constant de intensitate 1 A, între doi electrozi de platină. Care sunt volumele, în condiții normale, de hidrogen, respectiv oxigen ce se obțin? Cum se schimbă pH-ul soluției datorită electrolizei?

Rezolvare:

$m = \frac{A}{nF} \cdot I \cdot t \Rightarrow m_{H_2} = 0,746$ g

$\nu = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_m} \Rightarrow V_{H_2} = 8,36$ L(c.n.)

$2H_2 \xrightarrow{electroliza} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$

$\frac{2M_{H_2O}}{xg} = \frac{2M_{H_2}}{0,746g} = \frac{22,4L\ O_2}{yL}$ y = 4,18 L O_2

x = 6,717g H_2O (electrolizată)

Înainte de electroliză: $[HO^-] = C_{NaOH} = 0,01 mol/L \Rightarrow$ pOH = 2 $\Rightarrow$ $\Rightarrow$ pH = 12

După electroliză : $\nu_{NaOH} = C_M \cdot V_{(S)} = 10^{-3}$ moli

$V_{H_2O\ (electrolizata)} = \frac{m}{\rho} = 6,717\ cm^3$

$V_{s_f} = V_{s_i} - V_{H_2O\ (electrizata)} = 93,283\ cm^3$

$[HO^-]_f = C_{f\ NaOH} = \frac{10^{-3}}{93,283 \cdot 10^{-3}} = 0,0107\ mol/L$

pOH=1,97 $\Rightarrow$ $pH_f = 12,03$.

13. La electroliza unei topituri de clorură metalică se consumă 40,2Ah. O zecime din cantitatea de metal alcalin obținută se pune în

294,3 g apă şi se formează o soluţie de concentraţie 2,8%. Să se determine cantitatea de halogenură electrolizată.

R. m = 111,75g KCl

14. Se dizolvă 5g azotat de argint în 50 g apă distilată. Prin soluţia obţinută se trec 1930 C. Descrieţi procesele ce au loc şi determinaţi compoziţia soluţiei după încetarea electrolizei.

R. C = 3,11%

15. Cât timp trebuie să treacă un curent cu intensitatea de 10A între doi electrozi de platină în 200 g soluţie de hidroxid de sodiu de concentraţie 6%, pentru ca soluţia să devină de concentraţie 8%?

Rezolvare:

$C\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100 \Rightarrow m_d = 12g\ NaOH;\ m_{d_i} = m_{d_f} = 12g\ NaOH$

$C_f = 8\% \Rightarrow m_{s_f} = 150g$ soluţie NaOH

$m_{H_2O\ (electrolizată)} = m_{s_i} - m_{s_f} = 50g.$

$2H_2O \xrightarrow{electroliza} 2H_2 + O_2$

$\frac{2M_{H_2O}}{50g} = \frac{2M_{H_2}}{xg} \Rightarrow x = 5,555gH_2$

$m = \frac{A}{nF} \cdot I \cdot t \Rightarrow t = \frac{mnF}{A \cdot I} \Rightarrow t = 53605,75s = 14,89\ h.$

16. Un conductor metalic cu lungimea de 50 cm şi diametrul de 5 mm se nichelează. Să se determine grosimea stratului de nichel depus (ρ_{Ni}=8,8 g/cm^3), dacă curentul cu o intensitate de curent de 0,1 A/cm^2 trece prin electrolizor o oră.

Rezolvare:

Suprafaţa conductorului este S = πdl.

Densitatea de curent este $\frac{I}{S}$.

Volumul ocupat de cantitatea de nichel depusă este $V = m/\rho$.

Grosimea stratului de nichel este $\delta = V/S$.

$\delta = V/S = \frac{m}{\rho \cdot S} = \frac{A}{n \cdot F \cdot \rho} \cdot \frac{I}{S} \cdot t \Rightarrow \delta = 0,12$ mm.

17. O piesă metalică trebuie nichelată cu un strat de 0,3 mm grosime. Suprafaţa piesei este de 100 cm^2, iar densitatea nichelului este 8,8 g/cm^3. Cât timp este necesar să treacă un curent de 3 A prin soluţia sării de nichel, dacă randamentul de curent este 90%?

R. t = 9,19 h.

18. Într-o celulă electrolitică se face separarea fierului dintr-o soluţie de clorură de fier (II) la un curent constant de 3 A. Cât trebuie menţinută electroliza pentru a obţine o depunere catodică de 10 g? Cât timp este necesar pentru a depune 10 g Fe la acelaşi curent, dacă se foloseşte ca electrolit clorură de fier (III)?

R. t_1 = 3,19 h; t_2 = 4,786 h.

19. Dintr-o soluţie de clorură de sodiu au fost obţinuţi 120 cm^3 clor în 6 minute. Presiunea în vasul de culegere a clorului este 10000 N/m^2 şi temperatura de 20°C. Calculaţi intensitatea curentului necesară producerii clorului şi cantitatea de acid clorhidric ce se poate obţine cu o cantitate corespunzătoare de hidrogen.

R. I = 0,265 A; $\nu_{HCl} = 9,85 \cdot 10^{-4}$ moli

20. S-au supus electrolizei 0,5 L soluție azotat de argint la o intensitate a curentului de 5,79 A. După 8 minute și 20 de secunde se oprește electroliza și în soluția rămasă se introduce o plăcuță de zinc care la sfârșitul reacției cântărește cu 1,506 g mai mult. Se cere:
a) molaritatea soluției de azotat de argint supusă electrolizei;
b) molaritatea soluției la oprirea electrolizei.

R. a) $C_M = 0,1$ M; b) $C_M = 0,04$ M.

21. La electroliză în topitură a 22,2 g amestec echimolar de bromuri alcaline după 40 de minute, se depun la catod ambele metale. Se folosește în acest scop un curent de 4 A la un randament de curent de 80,417%. Dacă raportul masiv al bromurilor alcaline în amestecul supus electrolizei este egal cu 1:1,1553, atunci:
a) formulele chimice ale bromurilor alcaline sunt: 1) NaBr și KBr;
2) LiBr și NaBr;
3) KBr și LiBr.
b) amestecul de metale depus la catod (în urma electrolizei) are masa de: 1) 10,111g;
2) 6,2 g;
3) 18,789 g.
c) amestecul de metale depus la catod este: 1) echimolar;
2) echimasic;
3) conține 62,903% K.
d) amestecul de bromuri alcaline este: 1) echimasic;
2) echimolar;
3) conține 53,604% KBr.

R. a) 1); b) 2); c) 1); d) 2) și 3).

22. O soluție apoasă de azotat de argint se electrolizează cu un curent de 23,7 A timp de 754 secunde, folosind electrozi de argint. Raportul dintre diferențele maselor electrozilor înainte și după electroliză este 1 : 3. (Inițial $m_{anod} > m_{catod}$)
Se cere:

a) cu câte grame crește în urma electrolizei diferența dintre masele electrozilor de argint;
b) după electroliză unul din electrozi se dizolvă integral în 6 g soluție cu C = 64,9%, rezultând o soluție de sare, iar celălalt electrod se cântărește. Care au fost masele celor doi electrozi de argint înainte de electroliză? Dar după electroliză?

Rezolvare:

a) $m = \frac{A}{n \cdot F} \cdot I \cdot t \Rightarrow m_{Ag} = 20g(depus)$

$m_{anod} = x$ g

$m_{catod} = y$ g

Inițial: $m_{anod} > m_{catod} \Rightarrow m_{anod} - m_{catod} = x - y$

Final: $\left.\begin{matrix} m_{catod} = (y + 20)g \\ m_{anod} = (x - 20)g \end{matrix}\right\} \Rightarrow m_{catod} - m_{anod} = y - x +$

$$\frac{x-y}{y-x+40} = \frac{1}{3} \Rightarrow x - y = 10 \qquad (1)$$

$\Delta m_i = x - y = 10$ g

$\Delta m_f = y - x + 40 = 30$ g

$\Delta m_f - \Delta m_i = 20$ g $\Rightarrow$ diferența dintre masele electrozilor crește cu 20 g.

b) $3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$

$$m_d = \frac{C \cdot m_s}{100} = 3,894gHNO_3;$$

$$\frac{3 \cdot 108gAg}{a} = \frac{4 \cdot 63gHNO_3}{3,894g} \Rightarrow a = 5gAg$$

$\left.\begin{matrix} a = 5\text{g Ag} \\ m_{f\,catod} = y + 20 \\ m_{f\,anod} = x - 20 \end{matrix}\right\} \Longrightarrow m_{f\,anod} = 5\text{g}$

Inițial: $m_{anod} = 25$ g
$m_{catod} = 15$ g

Final: $m_{anod} = 5$ g
$m_{catod} = 35$ g

V.5 Coroziunea metalelor

1. Ce masă va pierde un rezervor din fier supus coroziunii electrochimice, dacă, în timp de un an, intensitatea curentului de dizolvare anodică a fost de 0,75 mA.

R. $m_{Fe} = 6,86$ g

2. În urma coroziunii unei bare de zinc într-o soluție de hidroxid de sodiu 3M s-au degajat 2,2 mL hidrogen (c.n.). Să se scrie ecuația reacției de coroziune și să se calculeze cantitatea de zinc corodată.

R. $m_{Zn} = 6,38$ mg

3. Din punct de vedere al coroziunii, la construcția unei nave ce metale se vor folosi pentru prinderea chilei de vas: butoane de cupru sau de fier, admițând că rezistența lor mecanică este aceeași.

R. Cu

4. Pentru a proteja fierul de coroziune în mediu acid se fixează pe suprafața lui o bară de zinc.
a) scrieți ecuațiile proceselor chimice care au loc înainte de fixarea barei de zinc și după fixarea ei;
b) calculați cantitatea de fier corodat până la fixarea barei de zinc, presupunând că volumul de gaz degajat, în condiții normale, poate reduce 3,54g oxid de cupru.

R. b) $m_{Fe} = 2,478$ g

5. Ce depunere electrolitică asigură o rezistență sporită la coroziunea fierului: una de zinc sau una de cupru?

R. Zn

6. O probă de nichel și una de zinc se găsesc sub acțiunea corozivă a unei soluții de acid sulfuric. Suprafața probei de zinc este de 30 cm^2, iar cea a probei de nichel de 25 cm^2. Din reacția zincului cu acid sulfuric, se degajă 3,4 mL hidrogen în 30 minute iar în cazul nichelului volumul de hidrogen este 4,6 mL în 180 minute (volumele de gaz sunt măsurate în condiții normale). Să se calculeze viteza de coroziune a celor două metale în condițiile date.

R. $v_{cor\,(Ni)} = 2,69 \cdot 10^{-6}$ g/cm^{2}min; $v_{cor\,(Zn)} = 1,096 \cdot 10^{-5}$ g/cm^{2}min

7. Prin ruginirea unei plăcuțe de fontă ce conține 5% carbon, masa acesteia crește cu 33 g.
Se cere:
a) masa plăcuței înainte și după ruginire, considerând că doar 50% din fier s-a transformat în rugină;
b) timpul cât a durat ruginirea, în ipoteza că în fiecare secundă atomii de fer puneau în libertate $3,8178 \cdot 10^{16}$ electroni pentru a trece la Fe^{2+}. (1 an = 365 zile și 6 ore)

R.a) $m_i = 117,8447$ g; $m_f = 150,8447$ g b) t = 1 an

8. În procesul de coroziune a unei plăci de fier s-a determinat un curent de dizolvare anodică egal cu 0,5 mA. În cât timp bara de fier va pierde un gram?

R. 79,77 zile

Bibliografie

1. M. Andruh şi R. Cimpoia – *Probleme de chimie pentru concurs*, Societatea de Ştiinţe Fizice şi Chimice din R.S.R., 1978;.
2. N. Demian şi colaboratori – *Aplicaţii şi probleme de chimie generală*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980;
3. I. Ionescu şi colaboratori – *Aplicaţii şi probleme de chimie*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983;
4. V. Isac şi A.Onu – *Chimie fizică*, Editura "Ştiinţa", Chişinău, 1995;
5. M. Iuşuţ – *Probleme de chimie generală şi anorganică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1981;
6. V. Isac şi N. Hurduc – *Cinetică chimică şi cataliză*, Editura "Ştiinţa", Chişinău, 1994;
7. P. Budrugeac şi M. Niculescu – *Exerciţii şi probleme de chimie*, Editura de Vest, Timişoara, 1994;
8. V. T. Mărculeţiu şi L. Stoica – *Aplicaţii de calcul în chimia generală şi anorganică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1981;
9. G. Niac şi colaboratori – *Formule, tabele, probleme de chimie - fizică*, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1984;
10. V. Croitoru şi colaboratori – *Aplicaţii şi probleme de chimie analitică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1983;
11. O. Landauer şi colaboratori – *Probleme de chimie-fizică*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982;
12. A. Onu şi C. Beldie – *Termodinamică chimică. Aplicaţii numerice*, Editura Junimea, Iaşi, 1987;
13. F. Daneş şi S. Daneş – *Echilibrul chimic şi calcularea lui*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1983;
14. P. W. Atkins – *Tratat de chimie fizică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1996 (traducere din limba engleză);

15. P. W. Atkins şi C. A. Trapp – *Exerciţii şi probleme rezolvate de chimie fizică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1997 (traducere din limba engleză);
16. A. Parotă şi A. D. Vadile – *Probleme de chimie aplicată*, Editura Tehnică, Bucureşti,1988;
17. Margareta Tomescu, Lucia Ciohodaru-*Aplicaţii de calcul chimic pentru ingineri*,Editura Tehnică, Bucureşti,1883.

Cuprins

Argument

I.Legile chimiei.....5
I.1.Legea conservării masei substanțelor.....5
I.2.Legea proporțiilor definite.....8
I.3.Legea proporțiilor multiple.....13
I.4.Legea proporțiilor echivalente.....16
I.5.Legea volumelor constante.....20

II.Termochimie.....25
II.1.Variația de entalpie în reacțiile chimice.....25
II.2.Variația de entalpie și energia de legătură.....31
II.3.Legea lui Hess.....33
II.4.Căldura de combustie.Puterea calorică.....37
II.5.Căldura de dizolvare .Căldura de neutralizare.....41

III.Cinetica reacțiilor chimice.....45
III.1.Viteza medie de reacție.....45
III.2.Influența concentrației asupra vitezei de reacție.....47

IV.Echilibru chimic.....57
IV.1. Generalități.....57
IV.2. Echilibre în sisteme omogene gazoase.....59
IV.2.1 Reacții fără variația numărului de moli.....59
IV.2.2. Reacții cu variația numărului de moli.....65
IV.3. Factori care influențează echilibrul chimic.....77
IV.4. Echilibre protolitice în soluții de acizi, baze și săruri.....81
IV.4.1. Acizi, pH, Ka. Calculul pH-ului în soluții de acizi.....81

IV.4.2. Baze ,pOH;K_b.Calculul pH-ului în soluții de baze.....90
IV.4.3. Reacția de neutralizare.....93
IV.4.4. Hidroliza sărurilor.....96
IV.4.5. Soluții tampon.....103
IV.5.Echilibre în soluții apoase de complecși.....105
IV.6.Echilibre de solubilitate.....108

V.Electrochimie.....114
V.1.Reacții redox.....114
V.2. Seria potențialelor electrochimice.....120
V.3. Elemente galvanice.....125
V.4. Electroliza.....130
V.5. Coroziunea metalelor.....138

Bibliografie.....140